

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-232936**

(43)Date of publication of application : **28.08.2001**

(51)Int.Cl.

**B41M 5/00**

**B41J 2/01**

**B44C 1/17**

(21)Application number : **2000-378768**

(71)Applicant : **DAICEL CHEM IND LTD**

(22)Date of filing : **13.12.2000**

(72)Inventor : **NOZU KAZUO**

**NAKAMA KENJI**

**NAKANISHI HIDEO**

(30)Priority

Priority number : **11358605**

Priority date : **17.12.1999**

Priority country : **JP**

## (54) TRANSFER SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet printer transfer sheet, which is highly excellent in ink absorbability to the extent that jagged transferring does not occur.

SOLUTION: This ink jet printer transfer sheet consists of a base material and a transferring layer, which is separable from the base material and includes hot melt bondable particles. The transferring layer includes fine porous hot melt bondable particles having at least an oil absorbing amount of 50 mL/100 g or more. Further, the transferring layer may include fine hot melt bondable particles having the oil absorbing amount below 50 mL/100 g, a membrane-forming resin component and a dye stuff fixing agent. The fine hot melt bondable particle may be a fine nylon particle may have an average particle diameter of 1 to 100  $\mu\text{m}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The imprint sheet for ink jet printers which it is the sheet which consists of imprint layers which can exfoliate to a base material and this base material, and contain a hot melt adhesive nature particle, and said hot melt adhesive nature particles are the oil absorption of 50ml / 100g or more, and contains the 1st porous hot melt adhesive nature particle.

[Claim 2] The imprint sheet according to claim 1 with which an imprint layer contains the oil absorption of 50ml / 2nd less than 100g hot melt adhesive nature particle further.

[Claim 3] The imprint sheet of the 1st hot melt adhesive nature particle and the 2nd hot melt adhesive nature particle according to claim 2 which are the former / latter = 10 / 90 - 50 / 50 (weight ratio) comparatively.

[Claim 4] The imprint sheet according to claim 2 the 1st hot melt adhesive nature particle and whose 2nd hot melt adhesive nature particle are nylon particles.

[Claim 5] The imprint sheet according to claim 2 whose mean particle diameter of the 1st hot melt adhesive nature particle and the 2nd hot melt adhesive nature particle is 1-100 micrometers.

[Claim 6] The imprint sheet according to claim 1 with which an imprint layer contains a membrane formation nature resinous principle further.

[Claim 7] The imprint sheet according to claim 6 with which the membrane formation nature resinous principle was chosen from a hydrophilic macromolecule, urethane system resin and thermosetting, or cross-linking resin and which contains a kind at least.

[Claim 8] The imprint sheet according to claim 1 with which an imprint layer contains a color fixing agent further.

[Claim 9] The imprint sheet according to claim 7 included to the membrane formation nature resinous principle 100 weight section at a rate of the hot melt adhesive nature particle 10 - the 10000 weight sections, and the color fixing agent 1 - the 200 weight sections.

[Claim 10] The imprint sheet according to claim 1 with which the protective layer which can exfoliate is prepared to said base material between the base material and the imprint layer.

[Claim 11] The imprint sheet according to claim 10 whose protective layer is urethane system resin or cationic resin.

[Claim 12] It is the sheet which consists of a protective layer which can exfoliate, and an imprint layer formed on this protective layer to a base material and this base material. Said protective layer consists of cation mold thermoplasticity urethane system resin. An imprint layer by the mean particle diameter of 3-80 micrometers, the oil absorption of 50ml / 100g or more And the 1st porous nylon system hot melt adhesive nature particle, mean particle diameter of 3-80 micrometers, The oil absorption of 50ml / 2nd less than 100g nylon system hot melt adhesive nature particle, It consists of polyoxy-alkylene-glycol system resin, polyester mold urethane system resin, and a cationic compound. As the 1st hot melt adhesive nature particle and the 2nd hot melt adhesive nature particle, and comparatively The former / latter = Are 10 / 90 - 40 / 60 (weight ratio), and a total of 100 weight sections of polyoxy-alkylene-glycol system resin and polyester mold urethane system resin are received. The imprint sheet which contains a hot melt adhesive nature particle in the 10 - 5000 weight section, and contains a cationic compound at a rate of the 5 - 150 weight section.

[Claim 13] The manufacture approach of the imprint sheet which forms in the mold-release characteristic side of a base material the imprint layer which are the oil absorption of 50ml /

100g or more, and contains a porous hot melt adhesive nature particle.

[Claim 14] The manufacture approach of the imprint sheet which forms the imprint layer which are the oil absorption of 50ml / 100g or more, and contains a porous hot melt adhesive nature particle after forming a protective layer in the mold-release characteristic side of a base material.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the imprint sheet for ink jet printers for imprinting the record image to transferred objects, such as clothing, and forming a transfer picture, after forming a record image with an ink jet printer.

[0002]

[Description of the Prior Art] Full-color-izing is easy for an ink jet recording method, and since it excels in the low noise at the quality of printed character, it is used also in the image recording of an imprint sheet. Drainage system ink is mainly used for ink jet record from the point of safety and record fitness, and record is carried out to it by making an ink globule fly towards a sheet from a nozzle. For this reason, that a sheet absorbs ink promptly and fixable [ high ] are required. Moreover, when carrying out hot printing of the record image for this imprint sheet to transferred objects, such as clothing, and forming a transfer picture, hot printing nature and not only an adhesive property but a high water resisting property and wash-proof nature are required of an imprint sheet.

[0003] For example, the transfer medium for ink jet record which prepared the mold release layer and the imprint layer containing a thermoplastics particle and the giant-molecule binder of thermoplastics on the base material is indicated by JP,10-16382,A, and it is also indicated that said imprint layer may contain a cross linking agent. Moreover, the imprint sheet which prepared the stratum disjunctum containing a silicon compound and prepared the imprint layer which contains self-bridge formation mold polymers (polymer which has a methylol radical and/or an alkoxy methyl group) on this stratum disjunctum on the base material is indicated by JP,10-53000,A. Moreover, the television sheet for ink jets which prepared the imprint layer which contains nonaqueous solubility thermoplastics in a detachability base material according to a filler particle, water-soluble thermoplastics, and the need in JP,9-290560,A is indicated. Furthermore, the hot printing medium for ink jets which has a base material and a hot printing layer containing thermoplastic macromolecule resin and heat cross-linking macromolecule resin (amino resin etc.) is indicated by JP,10-250222,A.

[0004] However, these ink absorbing layers do not have the enough fixable and water resisting property of ink. Since especially wash-proof nature is not enough, even if it carries out hot printing of the record image to clothing etc., it continues at a long period of time, and it becomes impossible to maintain a clear transfer picture.

[0005] The hot printing sheet which formed in JP,11-78269,A the ink absorbing layer which consists of a cationic polymer and/or an urethane system polymer, a hydrophilic polymer, and hot melt adhesive was indicated, and a water resisting property, ink absorptivity, and wash-proof nature are improved with this hot printing sheet.

[0006] However, in this hot printing sheet, ink absorptivity and wash-proof nature are not enough. For example, when the ink which is not dried for a short time is used, ink may adhere to the sheet delivery roller of an ink jet printer. When use together dark color ink and light color ink, making a dark color gamut and a light color region adjoin and forming especially, even if the dark color ink adhering to a roller is few amounts, if it adheres to a light color region, a light color region will be polluted by contact on the rotating roller, and an appearance will be spoiled by it. Although such a phenomenon is called the Giza imprint, it cannot prevent the Giza imprint with the present imprint sheet. Moreover, if an imprint object is washed, from a front face, ink will ooze out and the image depth of shade will fall.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to provide even extent to which the Giza imprint does not take place with the imprint sheet for ink jet printers which is highly excellent in ink absorptivity.

[0008] Other purposes of this invention are to offer the imprint sheet for ink jet printers which can maintain a clear image [ the case where hot printing is carried out ] at a long period of time to transferred objects (for example, clothing etc.) while they are excellent in a water resisting property and wash-proof nature.

[0009] The purpose of further others of this invention is to offer the imprint sheet for ink jet printers which can form the transfer picture which is excellent in aesthetic property while it is excellent in a water resisting property and wash-proof nature.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention persons completed a header and this invention for the ink absorptivity of the imprint sheet for ink jet printers being improvable to altitude, when the imprint layer containing the porosity hot melt adhesive nature particle which is specific oil absorption was wholeheartedly formed at least on the base material as a result of examination, in order to attain said purpose.

[0011] That is, it is the sheet which consists of imprint layers which can exfoliate to a base material and this base material, and contain a hot melt adhesive nature particle, and said hot melt adhesive nature particles are the oil absorption of 50ml / 100g or more, and the imprint sheet for ink jet printers of this invention contains the 1st porous hot melt adhesive nature particle. An imprint layer may also contain the oil absorption of 50ml / 2nd less than 100g hot melt adhesive nature particle further, and may be about the former / latter =10 / 90 to 50/50 comparatively (weight ratio) as the 1st hot melt adhesive nature particle and the 2nd hot melt adhesive nature particle. The 1st and 2nd hot melt adhesive nature particles may be nylon particles, and mean particle diameter may be 1-100 micrometers. the imprint layer could contain the membrane formation nature resinous principle and the color fixing agent further, and said membrane formation nature resinous principle was chosen from a hydrophilic macromolecule, urethane system resin and thermosetting, or cross-linking resin -- a kind may be included at least, and to the membrane formation nature resinous principle 100 weight section, the hot melt adhesive nature particle 10 - the 10000 weight sections, the color fixing agent 1 - 200 weight sections extent may come out comparatively, and you may contain. Moreover, the protective layer which can exfoliate may be prepared to said base material between the base material and the imprint layer.

[0012] The manufacture approach of the imprint sheet which forms in the mold-release characteristic side of a base material the imprint layer which are the oil absorption of 50ml / 100g or more, and contains a porous hot melt adhesive nature particle is also included in this invention.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The imprint sheet for ink jet printers of this invention consists of imprint layers which can exfoliate to a base material and this base material, and contain a hot melt adhesive nature particle. Moreover, between a base material and an imprint layer, the protective layer which can exfoliate may be prepared to a base material.

[0014] As long as it can exfoliate to an imprint layer or a protective layer as a [base material] base material, opacity, translucence, and a transparent base material can be used. As a base material, a mold-release characteristic base material (release paper), for example, mold release processing paper, the synthetic paper which may be carrying out mold release processing, a chemical fiber paper, plastic film, etc. are usually mentioned.

[0015] The various synthetic papers using polypropylene, polystyrene, etc. as a synthetic paper etc. are mentioned.

[0016] As a chemical fiber paper, the various chemical fiber papers which used chemical fibers, such as nylon fiber, an acrylic fiber, polyester fiber, and a polypropylene fiber, as the raw material are mentioned.

[0017] As a polymer which constitutes plastic film, various resin (thermoplastics and thermosetting resin) can be used, and thermoplastics is usually used. As thermoplastics, for example Polyolefine system resin (poly C 2-4 olefin system resin, such as polypropylene etc.), A cellulosic (cellulose ester, such as cellulose acetate etc.), polyester system resin (polyalkylene terephthalate, such as polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate, --) Polyalkylene naphthalate, such as polyethylenenaphthalate and polybutylene naphthalate, Or polyamide system resin (a polyamide 6, polyamide 6 / 6 grades), such as these copoly ester, vinyl alcohol system resin (polyvinyl alcohol, ethylene-vinylalcohol copolymer, etc.), a polycarbonate, etc. are mentioned. Among these films, polypropylene, polyester system resin, polyamide system resin, etc. are used, and polyester (especially polyethylene terephthalate etc.) is usually desirable from points, such as a mechanical strength, thermal resistance, and workability, especially.

[0018] The thickness of a base material can be chosen according to an application, and is usually about 15-200 micrometers preferably 10-250 micrometers.

[0019] A mold-release characteristic can be given by processing a base material by the approach (wax, higher-fatty-acid salt, higher-fatty-acid ester, higher-fatty-acid amide, silicone oil, etc.) of common use, for example, release agents, or making a base material contain. In the case of paper, after carrying out for example, filling processings (for example, clay court etc.), a mold-release characteristic can be given by covering with release agents (for example, silicone oil etc.). In plastic film, the additive of common use, such as stabilizers (an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, thermostabilizer, etc.), lubricant, a crystalline-nucleus agent, a bulking agent, and a pigment, may be added if needed.

[0020] In the imprint sheet of [imprint layer] this invention, an imprint layer may contain a membrane

formation nature resinous principle and a color fixing agent further including a hot melt adhesive nature particle.

[0021] (Hot melt adhesive nature particle) Hot melt adhesive nature particles are the oil absorption of 50ml / 100g or more, and may contain the oil absorption of 50ml / 2nd less than 100g hot melt adhesive nature particle further including the 1st porous hot melt adhesive nature particle as an indispensable component.

[0022] (1) The hot melt adhesive nature particle of the 1st hot melt adhesive nature particle 1st is mainly used for an imprint layer in order to give advanced ink absorptivity, in addition it also gives hot melt adhesive nature to an imprint layer.

[0023] the oil absorption of the 1st hot melt adhesive nature particle -- 50ml/-- 100g or more (for example, 70-500ml / 100g) is 75ml / 100g or more (for example, 100-300ml / 100g) extent preferably. In addition, oil absorption is JIS. It is the value measured using linseed oil based on K5107.

[0024] moreover, the specific surface area of the 1st hot melt adhesive nature particle -- 5-100m<sup>2</sup>/g (for example, 10-50m<sup>2</sup>/g) -- it is about [ 10-40m ] <sup>2</sup>/g preferably.

[0025] The hot melt adhesive nature particle which fulfills such a property is a porosity hot melt adhesive nature particle.

[0026] As hot melt adhesive nature resin, various resin (polyethylene, ethylene propylene rubber, atactic polypropylene, etc.), for example, olefin system resin, ethylene copolymerization resin [an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-(meta) acrylic-acid copolymer, an ethylene-ethyl-acrylate copolymer, an ionomer], etc., nylon system resin, polyester system resin, polyurethane system resin, acrylic resin, rubber, etc. can be illustrated. These hot melt adhesive nature resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. Hot melt adhesive nature resin is usually water-insoluble nature. Hot melt adhesive nature resin may be reactant hot melt adhesive nature resin which has reactant radicals (a carboxyl group, hydroxyl, the amino group, an isocyanate radical, silyl radical, etc.) at the end.

[0027] The desirable resin for giving hot printing nature and endurance (wash-proof nature etc.) is nylon system resin, polyester system resin, and polyurethane system resin. The hot melt adhesive nature resin which consisted of especially nylon system resin can give wash-proof nature and a water resisting property excellent in the transfer picture, and high aesthetic property, when a transferred object is clothing etc.

[0028] As nylon system hot melt adhesive nature resin, polyamide resin, polyamide system elastomers, etc. (for example, polyamide using polyoxyalkylene diamine as a soft segment etc.) which are generated by the reaction of nylon 6, Nylon 46, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 612, Nylon 11, Nylon 12, dimer acid, and diamine are mentioned. These nylon is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. The nylon (for example, copoly amides, such as a copolymer with gay polyamides, such as Nylon 11 and Nylon 12, nylon 6 / 11, nylon 6/12, Nylon 66/12, dimer acid, diamine, the Raum lactam, or amino undecanoic acid) which has one [ which was chosen from Nylon 11 and Nylon 12 / at least ] unit, the polyamide resin generated by the reaction of dimer acid and diamine are contained in desirable nylon among these.

[0029] Gay polyester resin using aliphatic series diol or aliphatic series dicarboxylic acid as polyester system hot melt adhesive nature resin or copoly ester resin, and a polyester system elastomer are contained at least. gay polyester resin -- aliphatic series diol (ethylene glycol --) Two to polyoxy C4 alkylene glycol, such as C2-10 alkylene diols, such as propylene glycol, 1,4-butanediol, and 1,6-hexanediol, and a diethylene glycol, Aliphatic series dicarboxylic acid (C4-14 aliphatic-series dicarboxylic acid, such as an adipic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, and dodecane dicarboxylic acid etc.), The saturation aliphatic series polyester resin generated by the reaction with lactone (a butyrolactone, a valerolactone, a caprolactone, RAURO lactone, etc.) is contained by the need. copoly ester resin -- a part of constituent (diol and/or terephthalic acid) of polyethylene terephthalate or polybutylene terephthalate -- other diols (ethylene glycol --) Two to C6 alkylene glycol, such as propylene glycol and 1,4-butanediol, Polyoxy alkylene glycol, such as a diethylene glycol and triethylene glycol, The saturated polyester resin permuted by dicarboxylic acid (asymmetrical type aromatic series dicarboxylic acid, such as said aliphatic series dicarboxylic acid, a phthalic acid, and isophthalic acid etc.) or said lactone, such as cyclohexane dimethanol, is contained. The elastomer which uses C2-4 alkylene ant rates (ethylene terephthalate, butylene terephthalate, etc.) as a hard segment, and uses oxy-(Pori) alkylene glycol etc. as a soft segment as a polyester system elastomer can be illustrated. As polyester system resin, polyester resin including a urethane bond, for example, the resin which carried out macromolecule quantification of the polyester resin by said diisocyanate, may be used. These polyester is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0030] As polyurethane system hot melt adhesive nature resin, the polyurethane resin using the polyester diol corresponding to said polyester system hot melt adhesive nature resin is contained as some [ at least ] diol components, and aromatic series, aroma aliphatic series, an alicycle group, or aliphatic series diisocyanate can be used for a diisocyanate component. These polyurethane is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0031] the melting point of the 1st hot melt adhesive nature particle -- usually -- 60-200 degrees C (for example, 80-200 degrees C) 50-250 degrees C (for example, 70-250 degrees C) can be preferably chosen

from the range of 70–150–degree–C (for example, 100–150 degrees C) extent still more preferably.

[0032] Since the 1st hot melt adhesive nature particle is made to project from the front face of an imprint layer and makes hot melt adhesive nature discover effectively, it may constitute from powder-like resin with bigger mean particle diameter than the thickness of an imprint layer. the mean particle diameter of a nylon particle -- for example, 3–80–micrometer 1–100 micrometers are about 5–50 micrometers still more preferably preferably.

[0033] (2) The 2nd hot melt adhesive nature particle imprint layer may contain the oil absorption of 50ml / 2nd less than (about [ For example, 0–48ml / 100g, preferably 10–47ml/100 ] g) 100g hot melt adhesive nature particle further in order to give advanced hot melt adhesive nature.

[0034] About the class of hot melt adhesive nature resin in the 2nd hot melt adhesive nature particle, the melting point, and the mean particle diameter of a particle, it is the same as that of said 1st hot melt adhesive nature particle.

[0035] the 1st hot melt adhesive nature particle and the 2nd hot melt adhesive nature particle -- comparatively (weight ratio) -- the former / latter = 10 / 90 – 90/10 (for example, 20 / 80 – 60/40) -- desirable -- 10 / 90 – 50/50 -- it is 40/[ 10/90 – ] 60 (especially 10 / 90 – 30/70) extent still more preferably.

[0036] the rate of a hot melt adhesive nature particle -- solid content conversion -- it is -- the membrane formation nature resinous principle 100 weight section -- receiving -- the 10 – 10000 weight section (for example, 10 – 5000 weight section) -- desirable -- the 10 – 3000 weight section (for example, 10 – 2000 weight section) -- it is 100 – 1000 weight section (for example, 150 – 1000 weight section) extent still more preferably, and is usually 150 – 5000 weight section extent.

[0037] (Membrane formation nature resinous principle) As long as it has membrane formation nature, a membrane formation nature resinous principle is not restricted, but various thermoplastics (for example, polyamide system resin, polyester system resin, styrene resin, polyolefine system resin, a cellulosic, polycarbonate system resin, polyvinyl acetate system resin, acrylic resin, vinyl chloride system resin, thermoplastic urethane system resin, etc.), thermosetting resin, etc. can be used for it. it was chosen from a hydrophilic macromolecule, urethane system resin and thermosetting, or cross-linking resin among these membrane formation nature resinous principles -- a kind is desirable at least. These membrane formation nature resinous principles are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0038] (1) The hydrophilic macromolecule imprint layer may contain the hydrophilic macromolecule in order to make ink holdout good. <BR> [0039] The various macromolecules which have compatibility to water, for example, a water soluble polymer, a water-dispersion macromolecule, and the macromolecule that is water-insoluble nature and has absorptivity are contained in a hydrophilic macromolecule.

[0040] as a hydrophilic giant molecule -- for example, polyoxy-alkylene-glycol system resin (a polyethylene glycol --) A polypropylene glycol, an ethylene oxide-propylene oxide block copolymer, Two to polyoxy C4 alkylene glycol, such as a polytetramethylene ether glycol etc., An acrylic polymer [Pori (meta) acrylic acid or its salt, a methyl-methacrylate-(meta) acrylic-acid copolymer, ] and vinyl ether system polymers (polyvinyl alkylether, such as polyvinyl methyl ether and polyvinyl isobutyl ether, --), such as an acrylic-acid-polyvinyl alcohol copolymer Styrene system polymer [styrene maleic anhydride copolymers, such as a C1–6 alkyl vinyl ether-maleic-anhydride copolymer, ], such as a styrene-(meta) acrylic-acid copolymer, polystyrene sulfonate, or its salt, A vinyl acetate system polymer (a vinyl acetate-(meta) acrylic-acid copolymer, vinyl acetate-methyl-acrylate copolymer, etc.), a vinyl alcohol system polymer (polyvinyl alcohol and denaturation polyvinyl alcohol --) cellulotics (methyl cellulose --), such as an ethylene-vinylalcohol copolymer Cellulose ether, such as ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, and a carboxymethyl cellulose, hydrophilic naturally-occurring polymers, such as cellulose ester, such as cellulose acetate, or the derivative (an alginic acid or its salt --) of those A nitrogen content polymer (or cationic polymer) or its salt [polyvinylbenzyl trimethylammoniumchloride, such as gum arabic, gelatin, casein, and a dextrin, ], such as quarternary ammonium salt, such as polydiallyldimethylammoniumchloride, a poly dimethylaminoethyl (meta) acrylate hydrochloride, polyvinyl pyridine, polyethyleneimine, polyacrylamide, and a polyvinyl pyrrolidone, etc. is mentioned. As a salt (especially salt of a carboxyl group or a sulfonic group) of a hydrophilic giant molecule, alkali-metal salts, such as ammonium salt, an amine salt, and sodium, etc. are contained. These hydrophilic macromolecules are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0041] the hydroxyl content hydrophilic-property macromolecule [polyoxy-alkylene-glycol system resin, vinyl alcohol system polymer (polyvinyl alcohol, denaturation polyvinyl alcohol), cellulosic (hydroxyethyl cellulose etc.), etc. carboxyl group] content hydrophilic-property macromolecule among these hydrophilic macromolecules, and nitrogen content polymers (acrylic polymer etc.) (a cationic polymer, polyvinyl pyrrolidone, etc.) -- especially polyoxy-alkylene-glycol system resin is desirable. As polyoxy-alkylene-glycol system resin The polyoxy-alkylene-glycol system resin which has an oxyethylene unit is desirable. For example, a polyethylene glycol (homopolymer) and ethylene oxide, three to C4 alkylene oxide, and a hydroxyl content compound (a glycerol --) Polyhydric alcohol, such as trimethylol propane, trimethylolethane, and

bisphenol A etc., The copolymer with a kind chosen from carboxyl group content compounds (C2-4 carboxylic acids, such as an acetic acid, a propionic acid, and butanoic acid etc.) and amino-group content compounds (an amine, ethanolamine, etc.) can be illustrated at least. the weight average molecular weight of a hydrophilic macromolecule -- 100-50000 -- desirable -- 500-10000 -- it is 1000 to about 5000 still more preferably.

[0042] (2) The urethane system resin imprint layer may contain urethane system resin further in order to make aesthetic property (softness) good.

[0043] Urethane system resin consists of urethane system polymers obtained by the reaction of for example, a diisocyanate component and a diol component, and a diamine component may be used for it as a chain expanding agent as occasion demands.

[0044] As a diisocyanate component, aromatic series diisocyanate (for example, phenylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, etc.), aroma aliphatic series diisocyanate (for example, xylylene diisocyanate etc.), cycloaliphatic diisocyanate (for example, isophorone diisocyanate etc.), aliphatic series diisocyanate (for example, 1,6-hexamethylene diisocyanate, lysine diisocyanate, etc.), etc. can be illustrated. A diisocyanate component may be an adduct object and may be used together with the poly isocyanate components, such as triphenylmethane triisocyanate, as occasion demands. A diisocyanate component is independent, or can be combined and used by two or more sorts.

[0045] As a diol component, polyester diol, polyether diol, polycarbonate diol, etc. can be illustrated, for example. A diol component is independent, or can be combined and used by two or more sorts.

[0046] Polyester diol may be guided not only from a reaction with diol, dicarboxylic acid, or its reactant derivative (low-grade alkyl ester, acid anhydride) but from lactone. For example, aliphatic series diols (for example, two to polyoxy C4 alkylene glycol, such as C2-10 alkylene diols, such as ethylene glycol, a trimethylene glycol, propylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, hexamethylene glycol, and neopentyl glycol, a diethylene glycol, and triethylene glycol etc.), alicyclic diol, aromatic series diol, etc. are contained in diol. Diol is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. Diol may use together with polyols, such as trimethylol propane and pentaerythritol, as occasion demands. Diol is usually aliphatic series diol.

[0047] As dicarboxylic acid, aliphatic series dicarboxylic acid (for example, aliphatic series C4-14 aliphatic-series dicarboxylic acid, such as an adipic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, and dodecane dicarboxylic acid etc.), alicycle group dicarboxylic acid, aromatic series dicarboxylic acid (for example, a phthalic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, etc.), etc. are illustrated, for example. Dicarboxylic acid is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. Dicarboxylic acid may be used together with multiple-valued carboxylic acids, such as trimellitic acid and pyromellitic acid, as occasion demands.

[0048] It is independent, or a butyrolactone, a valerolactone, a caprolactone, RAURO lactone, etc. can be contained and two or more sorts can be used for lactone, combining.

[0049] Although urethane system resin may be polyether mold urethane system resin which used polyether diols (polyoxy tetramethylene glycol etc.) as a diol component Polyester mold urethane system resin using polyester diol (aliphatic series polyester diol which uses an aliphatic series component as a main reaction component especially) at least (for example, with C2-6 alkylene diols, such as 1,4-butanediol) The polyester diol guided from the polyester diol obtained by the reaction with C4-12 aliphatic-series dicarboxylic acid, such as an adipic acid, and isophthalic acid, or a phthalic acid or said lactone is used. It is desirable that they are diisocyanate, such as isophorone diisocyanate, urethane resin made to react.

[0050] As for urethane system resin, it is desirable to use as an organic solvent solution, a water solution, and an aqueous emulsion. Using an emulsifier, it may dissolve or emulsification distribute and the water solution or aqueous emulsion of urethane system resin may prepare urethane system resin, and it may introduce ionicity functional groups, such as a carboxyl group, the 3rd class amino group, etc. of isolation, into the intramolecular of urethane system resin, and alkali and an acid may be used for it, and it may prepare them by dissolving or distributing urethane system resin. The urethane system resin with which the carboxyl group and the 3rd class amino group of isolation were introduced into such intramolecular consists of urethane system resin obtained by the reaction of a diisocyanate component and the diol (especially giant-molecule diol) component which has the carboxyl group or the 3rd class amino of isolation. In addition, the diol (especially giant-molecule diol) which has the carboxyl group of said isolation is obtained by the approach of carrying out ring opening polymerization of the lactone, using dimethylol propionic acid etc. as the reaction of for example, a diol component, and the multiple-valued carboxylic acid which has three or more carboxyl groups or its anhydrides (for example, 4 base acid anhydrides, such as pyromellitic dianhydride etc.) and the multiple-valued carboxylic acids which have a sulfonic group (sulfoisophtharate etc.), and an initiator etc. Moreover, the diol (especially giant-molecule diol) which has the 3rd class amino group can be prepared by carrying out ring opening polymerization of alkylene oxide or the lactone, using N-methyldiethanolamine etc. as an initiator. The 3rd class amino group may form quarternary ammonium salt. the urethane system polymer [the urethane system resin (cationic urethane system resin) of a cation mold] with which such the 3rd class amino group or quarternary ammonium salt was introduced is marketed as for example, F-8559D (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make), Parma Lynn UC-20 (Mitsubishi -- Formation -- make), etc. Urethane system resin is independent,

or it can be used, combining it two or more sorts.

[0051] (3) Although thermosetting, cross-linking resin thermosetting, or cross-linking resin may be phenol resin, an alkyd resin, an unsaturated polyester resin, epoxy system resin, vinylester resin, silicone system resin, etc., self-cross-linking resin (thermoplastics which has a self-cross-linking radical), for example, self-cross-linking polyester system resin, self-cross-linking polyamide system resin, self-cross-linking acrylic resin, its self-cross-linking olefin system resin, etc. are desirable, and especially its self-cross-linking acrylic resin (for example, acrylic silicone resin etc.) is [ among these ] desirable.

[0052] Said self-cross-linking resin consists of polymers which make a configuration unit the monomer which has a self-cross-linking radical (for example, [an epoxy group, a methylol radical, a hydrolysis condensation nature machine, aziridinyl radicals (silyl radical etc.), etc.] etc.) at least.

[0053] In the monomer (namely, cross-linking functional-group content monomer) which has said self-cross-linking radical Various monomer, for example, epoxy group content monomer, [(meta) metaglycidyl acrylate, Allyl glycidyl ether, 1-allyloxy -3, 4-epoxy butane, (Meta) ], such as 1-(3-butenyl oxy)-2, 3-epoxy propane, the 4-vinyl-1-cyclohexene -1, and 2-epoxide, A methylol radical content monomer or its derivative [N-methylol (meta) acrylamide, N-C1-4 alkoxy methyl (meta) acrylamides, such as N-methoxymethyl (meta) acrylamide, Hydrolysis condensation nature machine content monomer [vinyltrimetoxysilane, such as], silyl radicals, etc., such as N-BUCHIRORU (meta) acrylamide, Vinyltriethoxysilane, BINIRUTORI butoxysilane, vinyl methoxy dimethylsilane, Vinyl ethoxy dimethylsilane, vinyl iso butoxy dimethylsilane, Vinyl dimethoxymethylsilane, vinyl diethoxy methylsilane, a vinyl tris (2-methoxyethoxy) silane, A vinyl diphenyl ethoxy silane, vinyl triphenoxysilane, 3-(vinyl phenylamino propyl) trimethoxysilane, 3-(vinylbenzyl aminopropyl) trimethoxysilane, 3-(vinyl phenylamino propyl) triethoxysilane, 3-(vinylbenzyl aminopropyl) triethoxysilane, divinyl dimethoxysilane, Divinyl diethoxysilane, a JIBINIRUJI (2-methoxyethoxy) silane, Vinyl diacetoxymethylsilane, vinyltriacetoxysilane, vinyl bis(dimethylamino) methylsilane, Vinyl methyl dichlorosilane, vinyl dimethyl chlorosilane, vinyl trichlorosilane, Vinyl methylphenyl chlorosilane, allyl compound triethoxysilane, 3-allyl compound aminopropyl trimethoxysilane, Allyl compound diacetoxymethylsilane, allyl compound triacetoxysilane, allyl compound bis(dimethylamino) methylsilane, Allyl compound methyl dichlorosilane, allyl compound dimethyl chlorosilane, allyltrichlorosilane, Metallyl phenyl dichlorosilane, 2-(meta) acryloxyethyl trimethoxysilane, 2-(meta) acryloxyethyl triethoxysilane, 3-(meta) acryloxypropyltrimethoxysilane, 3-(meta) acryloxypropyltriethoxysilane, 3-(meta) acryloxypropylmethyldimethoxysilane, ], such as 3-(meta) acryloxy propylmethyl dichlorosilane and 3-(meta) acryloxypropyl tris (2-methoxyethoxy) silane, An aziridinyl radical content monomer [(meta) acrylic-acid 2-(1-aziridinyl) ethyl, acrylic-acid (meta) 2-(1-aziridinyl) propyl, acrylic-acid (meta) 3-(1-aziridinyl) propyl], etc. can be illustrated. Said cross-linking functional-group content monomer is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0054] The desirable cross-linking functional-group content monomer has a hydrolysis condensation nature machine, especially alkoxy silyl radicals (C1-4 alkoxy silyl radicals, such as a methoxy silyl radical and an ethoxy silyl radical etc.). It is desirable to use the acrylic resin which has the above hydrolysis condensation nature machines as said thermosetting or cross-linking resin.

[0055] Thermosetting or cross-linking resin may consist of said cross-linking functional-group content monomer and other monomers (monomers, such as a cationic functional-group content monomer, a hydrophilic monomer, and a nonionic monomer).

[0056] As a cationic functional-group content monomer, for example JI C1-4 alkylamino-C2-3 alkyl (meta) acrylamide or its salt [dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, Diethylaminoethyl (meta) acrylamide, dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, ], such as diethylamino propyl (meta) acrylamide, JI C1-4 alkylamino-C2-3 alkyl (meta) acrylate, or its salt [dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Diethylaminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminopropyl (meta) acrylate, ], such as diethylamino propyl (meta) acrylate, JI C1-4 alkylamino-C2-3 alkyl-group permutation aromatic series vinyl, or its salt [4-(2-dimethylaminoethyl) styrene, ] and nitrogen content heterocycle type monomers, such as 4-(2-dimethylaminopropyl) styrene, or the salt [vinylpyridine, a vinyl imidazole, vinyl pyrrolidone], etc. of those is contained. As a salt, halide acid salts (a hydrochloride, hydrobromate, etc.), a sulfate, alkyl sulfate (a methylsulfuric acid salt, ethyl-sulfuric-acid salt, etc.), an alkyl sulfonate, an aryl sulfonate, carboxylate (acetate etc.), etc. can be illustrated. In addition, a quarternary-ammonium-salt radical may be made to generate by making alkylating agents (epichlorohydrin, a methyl chloride, benzyl chloride, etc.) react to the 3rd class amino group.

[0057] Said cationic monomer (or it has the monomer and quarternary-ammonium-salt radical which have the 3rd class amino group or its base, it is the monomer which can form a quarternary-ammonium-salt radical) may be used as a cationic polymer (cross-linking polymer) which has a cross-linking radical by copolymerization with said cross-linking functional-group content monomer, and may improve fixable, a water resisting property, etc.

[0058] The copolymeric monomer which has a hydrophilic radical, for example, a carboxyl group, an acid-anhydride radical, hydroxyl, an amide group, a sulfonic group, a ether group, a polyoxyalkylene group, etc. is

contained in a hydrophilic monomer.

[0059] As a carboxyl group content monomer, half ester (maleic-acid monomethyl, maleic-acid monoethyl, and maleic-acid mono-2-ethylhexyl etc.) with unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid (meta), an itaconic acid, a maleic acid, a maleic anhydride, a fumaric acid, and a crotonic acid, or the acid anhydride of those and these salts (an alkali-metal salt, an alkaline earth metal salt, ammonium salt, amine salt, etc.), multiple-valued unsaturated carboxylic acid or its acid anhydride, a with a carbon number of about one to 20 straight chain, or branched chain alcohol etc. is mentioned.

[0060] as a hydroxyl content monomer -- hydroxyalkyl ester [ of unsaturated fatty acid ] [-- for example Acrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid (meta) hydroxy C2-6 alkyl ester, such as acrylic-acid 3-hydroxypropyl and acrylic-acid (meta) 4-hydroxy butyl, (Meta) ], such as carboxylic-acid hydroxy hydroxy C2-6 alkyl ester, such as maleic-acid monochrome, such as maleic-acid 2-hydroxyethyl methyl and di(2-hydroxypropyl) maleate, or dihydroxy C2-6 alkyl ester, The aliphatic series and the alicycle group who have hydroxyl, or aromatic series vinyl compounds (for example, alpha-hydroxystyrene etc.) are mentioned.

[0061] an amide group -- content -- a monomer -- \*\*\*\*\* -- C -- one - four -- an alkyl group -- C -- one - four -- an alkoxy group -- or -- C -- one - four -- an acyl group -- etc. -- a substituent -- permuting -- having -- \*\*\*\* -- C -- two - eight -- carboxylic amide -- [-- for example, -- acrylamide (meta) -- alpha - ethyl (meta) -- acrylamide -- N - methyl (meta) -- acrylamide -- N - butoxy one -- methyl (meta) -- acrylamide -- diacetone (meta) -- acrylamide -- etc. etc. -- acrylamide (meta) -- etc. etc. --] -- etc. etc. - mentioning -- having .

[0062] As a sulfonic group content monomer, the aliphatic series and the alicycle group who have sulfonic groups, such as a styrene sulfonic acid and a vinyl sulfonic acid, aromatic series vinyl compounds, or these sodium salt is mentioned.

[0063] As a ether group content monomer, vinyl ether, such as vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, and the vinyl isobutyl ether, can be illustrated.

[0064] As a polyoxyalkylene group content monomer, diethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, triethylene glycol monochrome (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, etc. can be illustrated.

[0065] Said hydrophilic monomer is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0066] As for a desirable hydrophilic monomer, a carboxyl group content monomer, and an acrylic acid (meta) or its salts (for example, sodium salt, potassium salt, etc.), a hydroxyl content monomer [(meta) acrylic-acid 2-hydroxyethyl, acrylic-acid (meta) hydroxypropyl], etc. and the monomer [diethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, triethylene glycol monochrome (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate], etc. that has a polyoxyalkylene unit are mentioned especially.

[0067] Said cross-linking functional-group content monomer, a cationic functional-group content monomer, and a hydrophilic monomer can be used combining independent or two sorts or more.

[0068] These monomers may be used combining a nonionic monomer, in order to adjust membrane formation nature and a coat property.

[0069] In a nonionic monomer, for example, alkyl ester [(meta), for example, a methyl acrylate, An ethyl . acrylate, acrylic-acid (meta) propyl, acrylic-acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) t-butyl, (Meta) Acrylic-acid hexyl, acrylic-acid (meta) octyl, 2-ethylhexyl acrylate (meta), (Meta) ], such as acrylic-acid (meta) C1-18 alkyl ester, such as acrylic-acid lauryl and acrylic-acid (meta) stearyl, (Meta) Cycloalkyl ester [(meta) acrylic-acid cyclohexyl] etc., Aryl ester [(meta) acrylic-acid phenyl] etc., aralkyl ester [(meta) acrylic-acid benzyl] etc., Aromatic series vinyl [styrene, vinyltoluene, alpha methyl styrene], etc. Vinyl ester [vinyl acetate, propionic-acid vinyl, BASA tic acid vinyl], etc. Allyl ester [an acetic-acid allyl compound] etc., a halogen content monomer [a vinylidene chloride, a vinyl chloride], etc., vinylcyanide [(meta) acrylonitrile] etc., and olefins [ethylene, a propylene], etc. are mentioned.

[0070] It is independent, or they can be used, combining two or more sorts of these nonionic monomers.

[0071] As a nonionic monomer, acrylic-acid (meta) C1-18 alkyl ester (especially, [acrylic-acid C2-10 alkyl ester and methacrylic-acid C1-6 alkyl ester]) and aromatic series vinyl (especially, [styrene], vinyl ester [, especially vinyl acetate]) are usually used.

[0072] Thermosetting or cross-linking resin can consist of said'cross-linking functional-group content monomer and a copolymer at least with a kind of monomer (especially cationic functional-group content monomer) chosen from the cationic functional-group content monomer, the hydrophilic monomer, and the nonionic monomer by the need. Preferably, said thermosetting or cross-linking resin may be a cross-linking functional-group content monomer, a cationic functional-group content monomer, and a copolymer at least with a kind of monomer (especially hydrophilic monomer) further chosen from the hydrophilic monomer and the nonionic monomer.

[0073] The desirable combination of said monomers is as follows.

[0074] Cross-linking monomer: The copolymer which consisted of silyl radical content (meta) acrylate, for

example, acryloxy (meta)-C2-3 ARUKIRUTORI C1-2 alkoxysilane cationic functional-group content monomer:JI C1-4 alkylamino-C2-3 alkyl (meta) acrylate, or its quarternary-ammonium-salt hydrophilic-property monomer:unsaturated-carboxylic-acid aforementioned monomers may not be restricted especially about the polymerization format, for example, may be a random copolymer etc.

[0075] The content of a cross-linking functional-group content monomer among [ all ] a monomer Still more preferably 0.1 to 10% of the weight preferably 0.1 to 20% of the weight the content of a cationic functional-group content monomer about 1 to 5% of the weight One to 50% of the weight, preferably, the content of a hydrophilic monomer is about 0.5 – 15 % of the weight still more preferably 0.1 to 20% of the weight preferably zero to 30% of the weight (for example, 0.1 – 30 % of the weight), and the remainder consists of nonionic monomers five to 45% of the weight.

[0076] desirable voice -- like -- setting -- the rate of said monomers -- the cross-linking functional-group content monomer 100 weight section -- receiving -- a cationic functional-group content monomer -- the 300 – 1000 weight section -- desirable -- 500 – 800 weight section extent -- it is -- a hydrophilic monomer -- the 100 – 500 weight section -- it is 200 – 300 weight section extent preferably.

[0077] Although the gestalten of thermosetting or cross-linking resin may be solutions, such as an organic solvent solution and a water solution, they are usually gestalten of an emulsion (especially aquosity emulsion). After the emulsion containing a cross-linking polymer carries out the polymerization of the approach of carrying out the emulsion polymerization of said monomer by the emulsion-polymerization system containing the approach, for example, the Nonion system surface active agent, and/or cation system surface active agent of common use, and said monomer, it can be obtained by the approach of forming a tertiary amine salt or quarternary ammonium salt, and making it into an aquosity emulsion etc.

[0078] In addition, thermosetting or cross-linking resin, said urethane system resin, and said hydrophilic macromolecule may be used, combining them by mixing etc. beforehand. Moreover, under existence of an urethane system resin emulsion, thermosetting or cross-linking resin, and urethane system resin may be compound-ized by the approach of carrying out the emulsion polymerization of the monomer containing an acrylic monomer (especially cationic monomer) etc., and may be used. Thermosetting or cross-linking resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0079] Furthermore, it is desirable especially to use combining said hydrophilic macromolecule and said urethane system resin. both -- comparatively (weight ratio) -- a hydrophilic macromolecule / urethane system resin =90 / 10 – 10/90 -- desirable -- 70 / 30 – 30/70 -- it is about 60 / 40 to 40/60 still more preferably.

[0080] (Color fixing agent) Further, the imprint layer may contain the cationic compound (low-molecular color binder) or the macromolecule color binder as a color fixing agent in order to raise fixable [ of a coloring agent (color) ]. It is desirable to use a color fixing agent in said membrane formation nature resinous principle, especially, when a cationic monomer is not introduced into resin. These color fixing agents are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. A cationic compound, especially quarternary ammonium salt are desirable among these color fixing agents.

[0081] (1) As a cationic compound cationic compound, alkylamine salt, quarternary ammonium salt (for example, aliphatic series quarternary ammonium salt, aromatic series quarternary ammonium salt, heterocycle quarternary ammonium salt, etc.), etc. are mentioned. These cationic compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. To a desirable cationic compound, among these aliphatic series quarternary ammonium salt (for example, tetramethyl ammoniumchloride --) Tetraethyl ammoniumchloride, a tetramethylammonium star's picture, One to tetra-C6 alkylammonium halide, such as a tetraethylammonium star's picture, Eight to Tori C1-6 alkyl C20 alkylammonium halide, such as trimethyl lauryl ammoniumchloride and a trimethyl lauryl ammonium star's picture, Eight to JI C1-6 ARUKIRUJI C20 alkylammonium halide, such as dimethyl dilauryl ammoniumchloride and a dimethyl dilauryl ammonium star's picture, Especially One to tetra-C4 alkylammonium halide (for example, one to tetra-C2 alkylammonium halide), Ten to Tori C1-4 alkyl C16 alkylammonium halide (Tori C1-2 alkyl C10-14 alkylammonium halide [ for example, ]) JI C1-4 ARUKIRUJI C10-16 alkylammonium halide (for example, ten to JI C1-2 ARUKIRUJI C14 alkylammonium halide) is contained. Quarternary ammonium salt, such as bitter taste tex FC-7 (product made from MORIN CHEMICAL), is marketed for alkylamine salt as catiogen L (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make) etc.

[0082] (2) The giant-molecule color binder giant-molecule color binder usually has the cation radical (cation radical with especially strong a guanidyl radical and a quarternary-ammonium-salt mold) in the molecule.

[0083] As a giant-molecule color binder, cyanogen system compounds (dicyandiamide-formaldehyde polycondensation object etc.), a polyamine system compound [condensation product (dicyandiamide-diethylenetriamine polycondensation object etc.) etc. poly of aromatic series polyamine [ , such as aliphatic series polyamine, such as diethylenetriamine, and a phenylenediamine, ], and dicyandiamide and C(Pori)2-4 alkylene polyamine] cation system compound, etc. can be illustrated, for example. As a poly cation system compound, for example An epichlorohydrin-JI C1-4 alkylamine addition polymer (epichlorohydrin-dimethylamine addition polymerization object etc.), the polymer (allylamine or the polymer of the salt --) of

allylamine or its salt One to diaryl C4 alkylamine or the polymers of the salt (diaryl monomethylamine or polymer of the salt), such as a polymer of the poly allylamine or its hydrochloride, The polymer of JIARIRUJI C1-4 alkyl ammonium salt (polymer of diaryl dimethylannmonium chloride etc.), A diaryl amine or the copolymer of the salt and sulfur dioxide (diaryl amine salt-2 sulfur-oxide copolymerization object etc.), A JIARIRUJI C1-4 alkyl-ammonium-salt-2 sulfur-oxide copolymer (diaryl dimethylannmonium salt-2 sulfur-oxide copolymerization object etc.), JIARIRUJI C1-4 alkyl ammonium salt, a diaryl amine, its salt, or a copolymer with a derivative (copolymerization object of a diaryl dimethylannmonium salt-diaryl amine hydrochloride derivative etc.), A JIARIRUJI C1-4 alkyl-ammonium-salt polymer (diaryl dimethylannmonium salt polymerization object etc.), The 4th class salt polymerization object of dialkyl aminoethyl (meta) acrylate [the polymer of the 4th class salt of JI C1-4 alkyl alkyl aminoethyl (meta) acrylate] etc., JIARIRUJI C1-4 alkyl-ammonium-salt-acrylamide copolymers (diaryl dimethylannmonium salt-acrylamide copolymer etc.), an amine-carboxylic-acid copolymer, etc. can be illustrated. These macromolecule color binders are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0084] the rate of a color fixing agent -- solid content conversion -- it is -- the membrane formation nature resinous principle 100 weight section -- receiving -- the 1 - 200 weight section (for example, 1 - 50 weight section) -- desirable -- the 5 - 150 weight section (for example, 5 - 40 weight section) -- it is 10 - 100 weight section (for example, 10 - 30 weight section) extent still more preferably, and is usually 10 - 60 weight section extent.

[0085] (Additive) The imprint layer may contain various additives, for example, other color fixing agents, stabilizing agents (an anti-oxidant, an ultraviolet ray absorbent, heat stabilizing agent, etc.), an antistatic agent, a flame retarder, lubricant, an anti blocking agent, a bulking agent, the coloring agent, the defoaming agent, the spreading nature amelioration agent, the thickener, etc. as occasion demands. The hot melt adhesive nature particle may contain tackifiers (rosin or its derivative, hydrocarbon system resin, etc.) and waxes other than the above-mentioned additive.

[0086] the coverage of an imprint layer -- 1 - 100 g/m<sup>2</sup> -- desirable -- 10 - 60 g/m<sup>2</sup> -- it is 10 - 50 g/m<sup>2</sup> (for example, 20 - 40 g/m<sup>2</sup>) extent still more preferably. 5-90 micrometers, the thickness of an imprint layer is about 10-70 micrometers preferably, and is usually 5-60-micrometer (especially 10-50 micrometers) extent. In addition, the thickness of an imprint layer means the minimum thickness of the paint film formed using the paint containing a nylon particle.

[0087] Moreover, on an imprint layer, a porous layer, a blocking prevention layer, a slippage layer, an antistatic layer, etc. may be formed as occasion demands.

[0088] In the imprint sheet of [protective layer] this invention, after preparing a protective layer between a base material and an imprint layer and imprinting it to a transferred object, it has the role from which an imprint layer is protected. Wash-proof nature improves greatly by preparing a protective layer especially.

[0089] While being able to exfoliate from a base material and protecting an imprint layer, unless the quality of a transfer picture is barred greatly, the polymer (polymer which is non-adhesiveness especially and has flexibility and flexibility) which has various thermoplastics and thermosetting resin, especially membrane formation nature can be used for a protective layer. As thermoplastics, various resin, such as polyamide system resin, polyester system resin, styrene resin, polyolefine system resin, polycarbonate system resin, polyvinyl acetate system resin, acrylic resin, vinyl chloride system resin, and thermoplastic urethane system resin, is mentioned. As thermosetting resin, urethane system resin, epoxy system resin, phenol system resin, melamine system resin, urea system resin, silicone system resin, etc. are mentioned. these resin -- inside, wettability with a base material is high and the urethane system resin (for example, said thermoplastic urethane system resin) which can moreover protect an imprint layer effectively and/or cationic resin, especially cation mold thermoplasticity urethane system resin are desirable.

[0090] As urethane system resin, the resin of said instantiation can be used and the polyester mold urethane system resin which used polyester diol as a diol component at least, for example, especially the polyester mold urethane system resin obtained using the diol component which contains aliphatic series polyester diol 50% of the weight or more (for example, 75 % of the weight or more) are desirable as thermoplastic urethane system resin. Moreover, a diamine component is used as a chain expanding agent as occasion demands, and it is good also considering urethane system resin as thermoplastic elastomer. The elastomer which uses an aliphatic series polyether and polyester as a soft segment, and uses the polyurethane unit of a short chain glycol as a hard segment as a thermoplastic urethane system elastomer, for example can be illustrated. As cation mold thermoplasticity urethane system resin, the urethane system polymer with which the 3rd class amino group or quarternary ammonium salt of said instantiation was introduced can be illustrated.

[0091] the coverage of a protective layer -- 0.1 - 20 g/m<sup>2</sup> -- desirable -- 1-10g/m<sup>2</sup> -- it is about two 1 - 7 g/m still more preferably. 0.1-10 micrometers of thickness of a protective layer are about 1-5 micrometers preferably.

[0092] The imprint sheet of [manufacture approach] this invention can be manufactured by forming said imprint layer in one [ at least ] field of a base material. Said imprint layer can be formed in the mold-release

characteristic side of a base material by applying the paint constituted from other components (color fixing agent etc.) by a hot melt adhesive nature particle, a membrane formation nature resinous principle, and the need. A membrane formation nature resinous principle can usually be used with the gestalt of an aquosity solution or an emulsion. Therefore, the paint for imprint layers can be prepared by mixing other components with the aquosity solution or emulsion containing a membrane formation nature resinous principle, and a hot melt adhesive nature particle as occasion demands. The solvent of an aquosity solution or an aquosity emulsion may be water independent, and may contain hydrophilic organic solvents, such as alcohols, as occasion demands.

[0093] What is necessary is just to apply said paint for imprint layers further in piles, after applying to the mold-release characteristic side of a base material the paint for protective layers which consisted of urethane system resin etc., drying it as occasion demands and forming a protective layer in it, when forming a protective layer.

[0094] The paint can be applied to one [ at least ] field of a base material by the approach of common use, for example, a roll coater, an air knife coating machine, a blade coating machine, the rod coating machine, the bar coating machine, the comma coating machine, a gravure coating machine, etc. Formation can do a paint film by making it dry at the temperature of 50–150-degree-C (preferably 80–120 degrees C) extent.

[0095] Thus, the formed imprint layer is suitable for forming an image with the ink jet method which the globule of ink (especially water color ink) is made to fly, and is recorded. A record image can be smoothly imprinted or transferred [ by suitable temperature (for example, 140–250 degrees C, preferably about 140–200 degrees C) and a suitable pressure (about 500–50,000Pa) ] to a transferred object by making an imprint layer or a protective layer exfoliate from a base material by [ suitable ] carrying out time amount (for example, 5 seconds – about 1 minute) heating sticking by pressure, where an imprint layer is contacted to a transferred object. The imprint object containing a transfer picture may be heated as occasion demands, and may be made to construct a bridge.

[0096] -dimensional [ 2 ] or the three-dimensional structure object formed with various ingredients, such as fiber, paper, wood, plastics, ceramics, and a metal, as a transferred object can be used. Usually, cloth (for example, T-shirt etc.), a plastic film sheet, or paper is used as a transferred object.

[0097]

[Effect of the Invention] Ink absorptivity is improved by altitude and the imprint sheet for ink jet printers of this invention is excellent even in extent to which the Giza imprint does not take place at a water resisting property and wash-proof nature. Moreover, even when hot printing is carried out to transferred objects, such as clothing, it continues at a long period of time, and a clear image can be maintained. Furthermore, the transfer picture which is excellent in aesthetic property can be formed.

[0098]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example. In addition, among a sentence, as long as there is no notice especially, the "section" is weight criteria. Moreover, the appraisal method of the various properties of the imprint sheet obtained in the example and the example of a comparison is as follows.

[0099] The ink jet printer (the Seiko Epson make, PM-770C) was used, cyanogen, yellow, a Magenta, and black ink were used for the imprint sheet obtained in the example and the example of a comparison, the predetermined pattern was printed, and the record image was formed.

[0100] (Giza imprint) It observed visually whether an imprint sheet would have the Giza imprint after printing, and the following criteria estimated.

[0101]

O x which has the Giza imprint a little [ \*\* ] without the Giza imprint There is a Giza imprint.

[0102] (Wash-proof nature) The record image of an imprint sheet was applied to the T-shirt, it imprinted for 4 minutes using the home iron by a maximum-temperature setup (for example, "quantity") and pressure 40 g/cm<sup>2</sup>, and hot printing of the record image was carried out to the T-shirt. The T-shirt used the commercial T-shirt (100% of cotton, L size) as it was. Using the commercial automatic washing machine, wash added the commercial detergent by the concentration of 1g/l. in warm water with a temperature of 40 degrees C, and washed in [ washing ] 15 minutes, in [ rinse ] 11 minutes, and in [ dehydration ] 5 minutes. And the T-shirt after wash was taken out, after often cutting water and drying, the transfer picture section was observed and the following criteria estimated wash-proof nature.

[0103]

O x to fade is accepted to be to the \*\* transfer picture section from which the transfer picture section hardly changes The transfer picture section does not remain.

[0104] The synthetic example 1 [preparation of acrylic silicone resin]

The isopropyl alcohol of the 219 sections and the azobisisobutyronitril of the 1.23 sections were taught to an agitator, a reflux condenser, a dropping funnel, nitrogen installation tubing, and the 2000ml reactor equipped with the thermometer, and it stirred to them, dissolved in them, and warmed at 80 degrees C.

[0105] As a copolymerization component, the methyl methacrylate of the acrylic acid of the hydroxyethyl methacrylate of the 49 sections, the diethylamino ethyl methacrylate of the 94 sections, the trimethoxysilane propyl methacrylate (the Nippon Unicar make, A-174) of the five sections, and the 25 sections and the 37 sections and the n-butyl methacrylate of the 37 sections were mixed, and it was dropped into said reactor, having covered [ this ] it for about 4 hours. The mixed liquor of the azobisisobutyronitril of the 0.25 sections and the isopropanol of the 25 sections was dropped as an additional catalyst after dropping, the reaction was continued for further 2 hours, and the polymerization was made to complete.

[0106] After polymerization termination, the acetic acid of the 16 sections was added in the reactor, continuing stirring, succeedingly, after the water of the 705 sections was dropped over about 2 hours, isopropanol was distilled off by the rotary evaporator and acrylic silicone resin was obtained.

[0107] example 1 solid-content conversion -- nylon powder (DAISERU Huels make --) P1, 50 the Vesta melt 430-oil absorption of 45ml / the 100g sections, and porosity nylon powder (the Atochem make --) Orgasole 3501EX D NAT-1 and oil absorption of 212ml / the 100g 20 sections, The urethane system resin emulsion (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, F-8559D) 5 section, the acrylic silicone resin 20 section obtained in the synthetic example 1, and the alkylamine salt (product [ made from MORIN CHEMICAL ], bitter taste tex FC-7) 5 section were mixed, and aquosity coating liquid was prepared. This aquosity coating liquid was applied to the paper (thickness of 90 micrometers) which carried out the clay court and carried out the silicone coat by coverage 30 g/m2, and the imprint sheet was obtained by drying.

[0108] By example 2 solid-content conversion, the nylon powder (DAISERU Huels make, Vesta melt 430-P1, oil absorption [ of 45ml ] / 100g) 40 section, the porosity nylon powder (Atochem make, orgasole 3501EX D NAT-1, oil absorption [ of 212ml ] / 100g) 20 section, the urethane system resin emulsion (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, F-8559D) 35 section, and the quarternary-ammonium-salt (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, catiogen L) 5 section were mixed, and aquosity coating liquid was prepared. This aquosity coating liquid was applied to the paper (thickness of 90 micrometers) which carried out the clay court and carried out the silicone coat by coverage 30 g/m2, and the imprint sheet was obtained by drying.

[0109] By example 3 solid-content conversion, the nylon powder (DAISERU Huels make, Vesta melt 430-P1, oil absorption [ of 45ml ] / 100g) 50 section, the porosity nylon powder (Atochem make, orgasole 3501EX D NAT-1, oil absorption [ of 212ml ] / 100g) 20 section, the acrylic silicone resin 25 section obtained in the synthetic example 1, and the quarternary-ammonium-salt (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, catiogen L) 5 section were mixed, and aquosity coating liquid was prepared. This aquosity coating liquid was applied to the paper (thickness of 90 micrometers) which carried out the clay court and carried out the silicone coat by coverage 30 g/m2, and the imprint sheet was obtained by drying.

[0110] By example of comparison 1 solid-content conversion, the nylon powder (DAISERU Huels make, Vesta melt 430-P1, oil absorption [ of 45ml ] / 100g) 70 section, the urethane system resin emulsion (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, F-8559D) 5 section, the acrylic silicone resin 20 section obtained in the synthetic example 1, and the alkylamine salt (product [ made from MORIN CHEMICAL ], bitter taste tex FC-7) 5 section were mixed, and aquosity coating liquid was prepared. This aquosity coating liquid was applied to the paper (thickness of 90 micrometers) which carried out the clay court and carried out the silicone coat by coverage 30 g/m2, and the imprint sheet was obtained by drying.

[0111] By example of comparison 2 solid-content conversion, the nylon powder (DAISERU Huels make, Vesta melt 430-P1, oil absorption [ of 45ml ] / 100g) 60 section, the acrylic silicone resin 35 section obtained in the synthetic example 1, and the quarternary-ammonium-salt (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, catiogen L) 5 section were mixed, and aquosity coating liquid was prepared. This aquosity coating liquid was applied to the paper (thickness of 90 micrometers) which carried out the clay court and carried out the silicone coat by coverage 30 g/m2, and the imprint sheet was obtained by drying.

[0112] The evaluation result of the imprint sheet obtained in examples 1-3 and the examples 1-2 of a comparison is shown in Table 1.

[0113]

[Table 1]

表 1

	ギザ転写	洗濯耐久性
実施例 1	○	○
実施例 2	○	○
実施例 3	○	○
比較例 1	×	○
比較例 2	×	○

[0114] With the imprint sheet of examples 1-3, the Giza imprint does not occur so that clearly from Table 1.

[0115] It applied on the paper (thickness of 90 micrometers) which carried out the clay court of the cationic urethane system resin emulsion (the Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, F-8559D) containing examples 4-8 and the 3-54th class ammonium salt of the example of a comparison, and carried out the silicone coat, and

the sheet which has a protective layer (thickness of 10 micrometers) was obtained. Furthermore, nylon powder (DAISERU Huels make, Vesta melt 430-P1, oil absorption of 45ml / 100g), porosity nylon powder (made in ATOFINA Japan (old Atochem) --) Orgasole 3501EX D NAT-1, oil absorption of 212ml / 100g, A polyethylene glycol (the Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, PEG4000S), It mixed at a rate (solid content conversion) which shows urethane system resin (the product made from New Nakamura Chemistry, SP resin ME-307), and a color fixing agent (the product made from SENKA, PAPIOGEN P109, quarternary-ammonium-salt inclusion) in Table 2, and aquosity coating liquid was prepared. The imprint sheet which has the protective layer and imprint layer of thickness which apply this aquosity coating liquid on the protective layer of said sheet, and show it in Table 2 by drying was obtained. The evaluation result of the obtained imprint sheet is shown in Table 2.

[0116] The imprint sheet was obtained like the example 4 except not preparing example 9 protective layer. The evaluation result of the obtained imprint sheet is shown in Table 2.

[0117]

[Table 2]

表 2

		実施例						比較例		
		4	5	6	7	8	9	3	4	5
転写層 処方 (重量部)	ナイロンパウダー	68	80	76	42	77	68	85	88	—
	多孔質ナイロンパウダー	17	17	9	43	8	17	—	—	—
	ポリエチレングリコール	5	1	5	5	5	5	5	6	34
	ウレタン系樹脂	5	1	5	5	5	5	5	6	33
	染料定着剤	5	1	5	5	5	5	5	—	33
転写層厚み(μm)		40	40	40	40	40	40	40	40	40
保護層厚み(μm)		10	10	10	10	10	—	10	10	10
性能	ギザ転写	○	○	○	○	○	○	×	×	×
	洗濯耐久性	○	○	○	○	○	△	○	△	×

[0118] The imprint sheet of examples 4-9 is excellent also in wash-proof nature while the Giza imprint does not occur, so that clearly from the result of Table 2. On the other hand, the imprint sheet of the examples 3-5 of a comparison cannot fill the Giza imprint and wash-proof nature to coincidence.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-232936  
(P2001-232936A)

(43) 公開日 平成13年 8 月28日 (2001. 8. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B
B 4 1 J 2/01		B 4 4 C 1/17	F
B 4 4 C 1/17		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-378768 (P2000-378768)	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町 1 番地
(22) 出願日	平成12年12月13日 (2000. 12. 13)	(72) 発明者	野津 一雄 兵庫県尼崎市塚口町 6 - 57 - 11
(31) 優先権主張番号	特願平11-358605	(72) 発明者	中間 憲司 兵庫県姫路市城東町毘沙門33-101
(32) 優先日	平成11年12月17日 (1999. 12. 17)	(72) 発明者	中西 秀生 兵庫県尼崎市次屋 3 - 6 - 46 - 212
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100090686 弁理士 飯田 充生

(54) 【発明の名称】 転写シート

(57) 【要約】

【課題】 ギザ転写が起こらない程度にまで、高度にインク吸収性に優れるインクジェットプリンター用転写シートを提供する。

【解決手段】 基材と、この基材に対して剥離可能であり、かつホットメルト接着性粒子を含む転写層とでインクジェットプリンター用転写シートを構成し、転写層に少なくとも吸油量50 ml / 100 g 以上で、かつ多孔質のホットメルト接着性微粒子を含める。転写層は、さらに吸油量50 ml / 100 g 未満のホットメルト接着性微粒子、成膜性樹脂成分及び染料定着剤を含んでよい。ホットメルト接着性微粒子はナイロン微粒子であってよく、平均粒径は1 ~ 100 μ m であってよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材と、この基材に対して剥離可能であり、かつホットメルト接着性粒子を含む転写層とで構成されるシートであって、前記ホットメルト接着性粒子が、吸油量50ml/100g以上で、かつ多孔質の第1のホットメルト接着性微粒子を含むインクジェットプリンター用転写シート。

【請求項2】 転写層が、さらに吸油量50ml/100g未満の第2のホットメルト接着性微粒子を含む請求項1記載の転写シート。

【請求項3】 第1のホットメルト接着性微粒子と第2のホットメルト接着性微粒子との割合が、前者/後者=10/90~50/50（重量比）である請求項2記載の転写シート。

【請求項4】 第1のホットメルト接着性微粒子及び第2のホットメルト接着性微粒子がナイロン微粒子である請求項2記載の転写シート。

【請求項5】 第1のホットメルト接着性微粒子及び第2のホットメルト接着性微粒子の平均粒径が1~100μmである請求項2記載の転写シート。

【請求項6】 転写層が、さらに成膜性樹脂成分を含む請求項1記載の転写シート。

【請求項7】 成膜性樹脂成分が、親水性高分子、ウレタン系樹脂及び熱硬化性又は架橋性樹脂から選択された少なくとも一種を含む請求項6記載の転写シート。

【請求項8】 転写層が、さらに染料定着剤を含む請求項1記載の転写シート。

【請求項9】 成膜性樹脂成分100重量部に対して、ホットメルト接着性粒子10~10000重量部、染料定着剤1~200重量部の割合で含む請求項7記載の転写シート。

【請求項10】 基材と転写層との間に、前記基材に対して剥離可能な保護層が設けられている請求項1記載の転写シート。

【請求項11】 保護層がウレタン系樹脂又はカチオン性樹脂である請求項10記載の転写シート。

【請求項12】 基材と、この基材に対して剥離可能な保護層と、この保護層の上に形成された転写層とで構成されているシートであって、前記保護層がカチオン型熱可塑性ウレタン系樹脂で構成され、転写層が、平均粒径3~80μm、吸油量50ml/100g以上で、かつ多孔質の第1のナイロン系ホットメルト接着性微粒子、平均粒径3~80μm、吸油量50ml/100g未満の第2のナイロン系ホットメルト接着性微粒子、ポリオキシアルキレングリコール系樹脂、ポリエステル型ウレタン系樹脂及びカチオン性化合物で構成され、かつ第1のホットメルト接着性微粒子と第2のホットメルト接着性微粒子との割合が、前者/後者=10/90~40/60（重量比）であり、ポリオキシアルキレングリコール系樹脂及びポリエステル型ウレタン系樹脂の合計10

0重量部に対して、ホットメルト接着性微粒子を10~5000重量部、カチオン性化合物を5~150重量部の割合で含む転写シート。

【請求項13】 基材の離型性面に、吸油量50ml/100g以上で、かつ多孔質のホットメルト接着性微粒子を含む転写層を形成する転写シートの製造方法。

【請求項14】 基材の離型性面に、保護層を形成した後、吸油量50ml/100g以上で、かつ多孔質のホットメルト接着性微粒子を含む転写層を形成する転写シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェットプリンターで記録画像を形成した後、衣類などの被転写体にその記録画像を転写して転写画像を形成するためのインクジェットプリンター用転写シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、フルカラー化が容易であり、低騒音で印字品質に優れているため、転写シートの画像記録においても用いられている。インクジェット記録には、安全性、記録適性の点から主に水系インクが使用され、ノズルからシートにむけてインク小滴を飛翔させることにより記録が行われる。このため、シートは、速やかにインクを吸収すること、高い定着性が要求される。また、この転写シートを、例えば、衣類などの被転写体に記録画像を熱転写して転写画像を形成する場合、転写シートには、熱転写性及び接着性のみならず、高い耐水性及び耐洗濯性が要求される。

【0003】例えば、特開平10-16382号公報には、基材上に、離型層と、熱可塑性樹脂微粒子及び熱可塑性樹脂の高分子結着剤を含む転写層とを設けたインクジェット記録用転写媒体が開示されており、前記転写層が架橋剤を含んでもよいことが記載されている。また、特開平10-53000号公報には、支持体上に、シリコン化合物を含む剥離層を設け、この剥離層上に自己架橋型ポリマー（メチロール基及び/又はアルコキシメチル基を有するポリマーなど）を含有する転写層を設けた転写シートが開示されている。また、特開平9-290560号公報には、剥離性支持体に充填剤粒子と水溶性熱可塑性樹脂と必要により非水溶性熱可塑性樹脂とを含む転写層を設けたインクジェット用受像シートが開示されている。さらに、特開平10-250222号公報には、支持体と、熱可塑性高分子樹脂及び熱架橋性高分子樹脂（アミノ樹脂など）を含有する熱転写層とを有するインクジェット用熱転写媒体が開示されている。

【0004】しかし、これらのインク受容層は、インクの定着性および耐水性が充分でない。特に耐洗濯性が充分でないため、衣類などへ記録画像を熱転写したとしても、長期間に亘り鮮明な転写画像を維持できなくなる。

【0005】特開平11-78269号公報には、カチ

10

20

30

40

50

オン性重合体及び／又はウレタン系重合体、親水性重合体及びホットメルト接着剤で構成されているインク受容層を形成した熱転写シートが開示され、この熱転写シートでは、耐水性、インク吸収性及び耐洗濯性を改善している。

【0006】しかし、この熱転写シートにおいても、インク吸収性及び耐洗濯性が充分ではない。例えば、短時間で乾燥しないインクを用いると、インクジェットプリンターのシート送りローラにインクが付着することがある。特に濃色インクと淡色インクとを併用し、濃色域と淡色域とを隣接させて形成する場合、ローラに付着した濃色インクが、わずかな量であっても、回転するローラとの接触により、淡色域に付着すると、淡色域が汚染され外観を損なう。このような現象は、ギザ転写と呼ばれるが、現状の転写シートでは、ギザ転写を防ぐことはできない。また、転写物を洗濯すると、表面よりインクが滲み出し、画像色濃度が低下する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ギザ転写が起こらない程度にまで、高度にインク吸収性に優れるインクジェットプリンター用転写シートを提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、耐水性及び耐洗濯性に優れているとともに、被転写体（例えば、衣類など）へ熱転写した場合に長期間に亘り鮮明な画像を維持できるインクジェットプリンター用転写シートを提供することにある。

【0009】本発明のさらに他の目的は、耐水性及び耐洗濯性に優れているとともに、風合いに優れる転写画像を形成できるインクジェットプリンター用転写シートを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討の結果、基材上に少なくとも特定の吸油量である多孔質ホットメルト接着性微粒子を含む転写層を形成すると、インクジェットプリンター用転写シートのインク吸収性を高度に改善できることを見出し、本発明を完成した。

【0011】すなわち、本発明のインクジェットプリンター用転写シートは、基材と、この基材に対して剥離可能であり、かつホットメルト接着性粒子を含む転写層とで構成されるシートであって、前記ホットメルト接着性粒子が、吸油量50ml/100g以上で、かつ多孔質の第1のホットメルト接着性微粒子を含む。転写層は、さらに吸油量50ml/100g未満の第2のホットメルト接着性微粒子を含んでもよく、第1のホットメルト接着性微粒子と第2のホットメルト接着性微粒子との割合（重量比）は、前者／後者＝10/90～50/50程度であってよい。第1及び第2のホットメルト接着性粒子は、ナイロン微粒子であってよく、平均粒径が1～

100μmであってよい。転写層は、さらに成膜性樹脂成分及び染料定着剤を含んでよく、前記成膜性樹脂成分は、親水性高分子、ウレタン系樹脂及び熱硬化性又は架橋性樹脂から選択された少なくとも一種を含んでよく、成膜性樹脂成分100重量部に対して、ホットメルト接着性粒子10～10000重量部、染料定着剤1～200重量部程度の割合で含んでよい。また、基材と転写層との間に、前記基材に対して剥離可能な保護層が設けられていてよい。

10 【0012】本発明には、基材の離型性面に、吸油量50ml/100g以上で、かつ多孔質のホットメルト接着性微粒子を含む転写層を形成する転写シートの製造方法も含まれる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェットプリンター用転写シートは、基材と、この基材に対して剥離可能であり、かつホットメルト接着性粒子を含む転写層とで構成されている。また、基材と転写層との間には、基材に対して剥離可能な保護層を設けてもよい。

20 【0014】[基材]基材としては、転写層又は保護層に対して剥離可能である限り、不透明、半透明や透明な基材が使用できる。基材としては、通常、離型性基材、例えば、離型処理紙（離型紙）、離型処理していてもよい合成紙、化学繊維紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。

【0015】合成紙としては、ポリプロピレン、ポリスチレン等を用いた各種合成紙等が挙げられる。

30 【0016】化学繊維紙としては、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維等の化学繊維を原料とした各種化学繊維紙が挙げられる。

【0017】プラスチックフィルムを構成するポリマーとしては、種々の樹脂（熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂）が使用でき、通常、熱可塑性樹脂が使用される。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂（ポリプロピレンなどのポリC<sub>3</sub>、オレフィン系樹脂など）、セルロース誘導体（酢酸セルロースなどのセルロースエステル等）、ポリエステル系樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンナフタレート、又はこれらのコポリエステル等）、ポリアミド系樹脂（ポリアミド6、ポリアミド6/6等）、ビニルアルコール系樹脂（ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等）、ポリカーボネート等が挙げられる。これらのフィルムのうち、通常、ポリプロピレン、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等が使用され、特に、機械的強度、耐熱性、作業性等の点からポリエステル（特にポリエチレンテレフタレートなど）が好ましい。

50 【0018】基材の厚みは、用途に応じて選択でき、通

常、10～250 $\mu$ m、好ましくは15～200 $\mu$ m程度である。

【0019】離型性は、慣用の方法、例えば、離型剤（ワックス、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、シリコンオイル等）で基材を処理したり、基材に含有させることにより付与できる。紙の場合は、例えば、目止め処理（例えば、クレイコートなど）をした後、離型剤（例えば、シリコンオイルなど）で被覆することにより離型性を付与できる。プラスチックフィルムには、必要に応じて、安定剤（酸化防止剤、紫

【0020】〔転写層〕本発明の転写シートにおいて、転写層は、ホットメルト接着性粒子を含み、さらに成膜性樹脂成分、染料定着剤を含んでよい。

【0021】（ホットメルト接着性粒子）ホットメルト接着性粒子は、吸油量50ml/100g以上で、かつ多孔質の第1のホットメルト接着性微粒子を必須成分として含み、さらに、吸油量50ml/100g未満の第2のホットメルト接着性微粒子を含んでよい。

【0022】（1）第1のホットメルト接着性微粒子第1のホットメルト接着性微粒子は、主に転写層に高度なインク吸収性を付与する目的で使用され、その他、転写層にホットメルト接着性も付与する。

【0023】第1のホットメルト接着性微粒子の吸油量は、50ml/100g以上（例えば、70～500ml/100g）、好ましくは75ml/100g以上（例えば、100～300ml/100g）程度である。なお、吸油量は、JIS K5107に準拠し、あまに油を用いて測定した値である。

【0024】また、第1のホットメルト接着性微粒子の比表面積は、5～100m<sup>2</sup>/g（例えば、10～50m<sup>2</sup>/g）、好ましくは10～40m<sup>2</sup>/g程度である。

【0025】このような性質を満たすホットメルト接着性微粒子は、多孔質ホットメルト接着性微粒子である。

【0026】ホットメルト接着性樹脂としては、種々の樹脂、例えば、オレフィン系樹脂（ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、アタクチックポリプロピレン等）、エチレン共重合樹脂〔エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アイオノマー等〕、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム等が例示できる。これらのホットメルト接着性樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ホットメルト接着性樹脂は、通常、水不溶性である。ホットメルト接着性樹脂は、末端に反応性基（カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、イソシアネート基、シリル基等）を有する反応性ホットメルト接着性樹脂であってもよい。

【0027】熱転写性および耐久性（耐洗濯性など）を

付与するための好ましい樹脂はナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂である。特にナイロン系樹脂で構成されたホットメルト接着性樹脂は、被転写体が衣類などである場合、転写画像に優れた耐洗濯性及び耐水性と、高い風合いを付与できる。

【0028】ナイロン系ホットメルト接着性樹脂としては、ナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ダイマー酸とジアミンとの反応により生成するポリアミド樹脂、ポリアミド系エラストマー（例えば、ポリオキシアルキレンジアミンをソフトセグメントとして用いたポリアミドなど）等が挙げられる。これらのナイロンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、好ましいナイロンには、ナイロン11及びナイロン12から選択された少なくとも一方の単位を有するナイロン（例えば、ナイロン11、ナイロン12等のホモポリアミド、ナイロン6/11、ナイロン6/12、ナイロン66/12、ダイマー酸とジアミンとラウムラクタム又はアミノウンデカン酸との共重合体等のコポリアミド）、ダイマー酸とジアミンとの反応により生成するポリアミド樹脂等が含まれる。

【0029】ポリエステル系ホットメルト接着性樹脂としては、少なくとも脂肪族ジオール又は脂肪族ジカルボン酸を用いたホモポリエステル樹脂又はコポリエステル樹脂、ポリエステル系エラストマーが含まれる。ホモポリエステル樹脂には、脂肪族ジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のC<sub>2-10</sub>アルキレンジオール、ジエチレングリコールなどのポリオキシC<sub>2-10</sub>アルキレングリコール）と、脂肪族ジカルボン酸（アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等のC<sub>4-14</sub>脂肪族ジカルボン酸など）と、必要によりラクトン（ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、ラウロラクトン等）との反応により生成する飽和脂肪族ポリエステル樹脂が含まれる。コポリエステル樹脂には、ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートの構成成分（ジオール及び/又はテレフタル酸）の一部を他のジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のC<sub>2-10</sub>アルキレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサジメタノール等）又はジカルボン酸（前記脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸等の非対称型芳香族ジカルボン酸など）若しくは前記ラクトンで置換した飽和ポリエステル樹脂が含まれる。ポリエステル系エラストマーとしては、C<sub>2-10</sub>アルキレンアリレート（エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート等）をハードセグメントとし、（ポリ）オキシアルキレングリコールなどをソフトセグメントとするエラストマーなどが例示できる。ポ

リエステル系樹脂としては、ウレタン結合を含むポリエステル樹脂、例えば、ポリエステル樹脂を前記ジイソシアネートで高分子量化した樹脂を使用してもよい。これらのポリエステルは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0030】ポリウレタン系ホットメルト接着性樹脂としては、少なくとも一部のジオール成分として、前記ポリエステル系ホットメルト接着性樹脂に対応するポリエステルジオールを用いたポリウレタン樹脂が含まれ、ジイソシアネート成分は、芳香族、芳香脂肪族、脂環族又は脂肪族ジイソシアネートが使用できる。これらのポリウレタンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0031】第1のホットメルト接着性微粒子の融点は、通常、50～250℃（例えば、70～250℃）、好ましくは60～200℃（例えば、80～200℃）、さらに好ましくは70～150℃（例えば、100～150℃）程度の範囲から選択できる。

【0032】第1のホットメルト接着性微粒子は、転写層の表面から突出させてホットメルト接着性を有効に発現させるため、転写層の厚みよりも平均粒子径が大きな粉粒状樹脂で構成してもよい。ナイロン微粒子の平均粒径は、例えば、1～100μm、好ましくは3～80μm、さらに好ましくは5～50μm程度である。

【0033】（2）第2のホットメルト接着性微粒子転写層は、高度なホットメルト接着性を付与するため、さらに吸油量50ml/100g未満（例えば、0～48ml/100g、好ましくは10～47ml/100g程度）の第2のホットメルト接着性微粒子を含んでいてもよい。

【0034】第2のホットメルト接着性微粒子におけるホットメルト接着性樹脂の種類、融点及び微粒子の平均粒径については、前記第1のホットメルト接着性微粒子と同様である。

【0035】第1のホットメルト接着性微粒子と第2のホットメルト接着性微粒子との割合（重量比）は、前者/後者=10/90～90/10（例えば、20/80～60/40）、好ましくは10/90～50/50、さらに好ましくは10/90～40/60（特に10/90～30/70）程度である。

【0036】ホットメルト接着性粒子の割合は、固形分換算で、成膜性樹脂成分100重量部に対して10～10000重量部（例えば、10～5000重量部）、好ましくは10～3000重量部（例えば、10～2000重量部）、さらに好ましくは100～1000重量部（例えば、150～1000重量部）程度であり、通常150～5000重量部程度である。

【0037】（成膜性樹脂成分）成膜性樹脂成分は、成膜性を有する限り、特に制限されず、種々の熱可塑性樹脂（例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、

スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、セルロース誘導体、ポリカーボネート系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂等）、熱硬化性樹脂等が使用できる。これらの成膜性樹脂成分のうち、親水性高分子、ウレタン系樹脂及び熱硬化性又は架橋性樹脂から選択された少なくとも一種が好ましい。これらの成膜性樹脂成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0038】（1）親水性高分子

10 転写層は、インク保持性を良好にするため、親水性高分子を含んでいてもよい。

【0039】親水性高分子には、水に対して親和性を有する種々の高分子、例えば、水溶性高分子、水分散性高分子、水不溶性であって吸水性を有する高分子が含まれる。

20 【0040】親水性高分子としては、例えば、ポリオキシアルキレングリコール系樹脂（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリオキシC<sub>2-4</sub>アルキレングリコールなど）、アクリル系重合体〔ポリ（メタ）アクリル酸又はその塩、メタクリル酸メチルー（メタ）アクリル酸共重合体、アクリル酸-ポリビニルアルコール共重合体等〕、ビニルエーテル系重合体（ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル等のポリビニルアルキルエーテル、C<sub>1-6</sub>アルキルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体等）、スチレン系重合体〔スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸又はその塩等〕、酢酸ビニル系重合体（酢酸ビニルー（メタ）アクリル酸共重合体、酢酸ビニルーアクリル酸メチル共重合体等）、ビニルアルコール系重合体（ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等）、セルロース誘導体（メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロースエーテル、セルロースアセテート等のセルロースエステル等）、親水性天然高分子又はその誘導体（アルギン酸又はその塩、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、デキストリン等）、窒素含有重合体（又はカチオン性ポリマー）又はその塩〔ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム塩、ポリジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート塩酸塩、ポリビニルピリジン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等〕等が挙げられる。親水性高分子の塩（特にカルボキシル基又はスルホン酸基の塩）としては、アンモニウム塩、アミン塩、ナトリウムなどのアルカリ金属塩等が含まれる。これらの親水性高分子は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0041】これらの親水性高分子のうち、ヒドロキシル基含有親水性高分子〔ポリオキシアルキレングリコール系樹脂、ビニルアルコール系重合体（ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール）、セルロース誘導体（ヒドロキシエチルセルロースなど）等〕、カルボキシル基含有親水性高分子（アクリル系重合体など）、窒素含有重合体（カチオン性ポリマー、ポリビニルピロリドン等）、特にポリオキシアルキレングリコール系樹脂が好ましい。ポリオキシアルキレングリコール系樹脂としては、オキシエチレン単位を有するポリオキシアルキレングリコール系樹脂が好ましく、例えば、ポリエチレングリコール（単独重合体）や、エチレンオキシドと、 $C_{3-14}$ アルキレンオキシド、ヒドロキシル基含有化合物（グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ビスフェノールA等の多価アルコールなど）、カルボキシル基含有化合物（酢酸、プロピオン酸、酪酸等の $C_{2-14}$ カルボン酸など）及びアミノ基含有化合物（アミン、エタノールアミンなど）から選択された少なくとも一種との共重合体等が例示できる。親水性高分子の重量平均分子量は、100～50000、好ましくは500～10000、さらに好ましくは1000～5000程度である。

【0042】（2）ウレタン系樹脂

転写層は、風合い（柔らかさ）を良好にするため、さらにウレタン系樹脂を含んでいてもよい。

【0043】ウレタン系樹脂は、例えば、ジイソシアネート成分と、ジオール成分との反応により得られるウレタン系重合体で構成され、必要によりジアミン成分を鎖伸長剤として使用してもよい。

【0044】ジイソシアネート成分としては、芳香族ジイソシアネート（例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート等）、芳香脂肪族ジイソシアネート（例えば、キシリレンジイソシアネートなど）、脂環式ジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネートなど）、脂肪族ジイソシアネート（例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート等）等が例示できる。ジイソシアネート成分は、アダクト体であってもよく、必要によりトリフェニルメタントリイソシアネートなどのポリイソシアネート成分と併用してもよい。ジイソシアネート成分は、単独で又は二種以上で組み合わせて使用できる。

【0045】ジオール成分としては、例えば、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール等が例示できる。ジオール成分は、単独で又は二種以上で組み合わせて使用できる。

【0046】ポリエステルジオールは、ジオール、ジカルボン酸又はその反応性誘導体（低級アルキルエステル、酸無水物）との反応に限らず、ラクトンから誘導してもよい。ジオールには、例えば、脂肪族ジオール（例

えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の $C_{2-14}$ アルキレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリオキシ $C_{2-14}$ アルキレングリコール等）、脂環式ジオール、芳香族ジオール等が含まれる。ジオールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジオールは、必要により、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオールと併用してもよい。ジオールは、通常、脂肪族ジオールである。

【0047】ジカルボン酸としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族 $C_{4-14}$ 脂肪族ジカルボン酸など）、脂環族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸（例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等）等が例示される。ジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジカルボン酸は、必要により、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸と併用してもよい。

【0048】ラクトンには、例えば、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、ラウロラクトン等が含まれ、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0049】ウレタン系樹脂は、ジオール成分としてポリエーテルジオール（ポリオキシテトラメチレングリコールなど）を用いたポリエーテル型ウレタン系樹脂であってもよいが、少なくともポリエステルジオール（特に、脂肪族成分を主たる反応成分とする脂肪族ポリエステルジオール）を用いたポリエステル型ウレタン系樹脂（例えば、1,4-ブタンジオールなどの $C_{2-14}$ アルキレンジオールと、アジピン酸などの $C_{4-14}$ 脂肪族ジカルボン酸、及びイソフタル酸又はフタル酸との反応により得られるポリエステルジオールや前記ラクトンから誘導されるポリエステルジオールを用い、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートと反応させたウレタン樹脂など）であるのが好ましい。

【0050】ウレタン系樹脂は、有機溶媒溶液、水溶液、水性エマルジョンとして用いることが好ましい。ウレタン系樹脂の水溶液又は水性エマルジョンは、ウレタン系樹脂を、乳化剤を用いて、溶解又は乳化分散させて調製してもよく、ウレタン系樹脂の分子内に遊離のカルボキシル基や3級アミノ基等のイオン性官能基を導入し、アルカリや酸を用いて、ウレタン系樹脂を溶解又は分散させることにより調製してもよい。このような分子内に遊離のカルボキシル基や3級アミノ基が導入されたウレタン系樹脂は、ジイソシアネート成分と、遊離のカルボキシル基又は3級アミノ基を有するジオール（特に高分子ジオール）成分との反応により得られるウレタン系樹脂で構成される。なお、前記遊離のカルボキシル基を有するジオール（特に高分子ジオール）は、例えば、ジ

オール成分と、3以上のカルボキシル基を有する多価カルボン酸又はその無水物（例えば、無水ピロメリット酸などの4塩基酸無水物など）や、スルホン酸基を有する多価カルボン酸（スルホイソフタル酸など）との反応、開始剤としてジメチロールプロピオン酸などを用い、ラク톤を開環重合する方法などにより得られる。また、3級アミノ基を有するジオール（特に高分子ジオール）は、開始剤としてN-メチルジエタノールアミンなどを用い、アルキレンオキサイドやラク톤を開環重合することにより調製できる。第3級アミノ基は4級アンモニウム塩を形成してもよい。このような3級アミノ基又は4級アンモニウム塩が導入されたウレタン系重合体〔カチオン型のウレタン系樹脂（カチオン性ウレタン系樹脂）〕は、例えば、F-8559D（第一工業製薬（株）製）、パーマリンUC-20（三洋化成（株）製）等として市販されている。ウレタン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0051】（3）熱硬化性又は架橋性樹脂

熱硬化性又は架橋性樹脂は、例えば、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ系樹脂、ビニルエステル系樹脂、シリコーン系樹脂等であってもよいが、自己架橋性樹脂（自己架橋性基を有する熱可塑性樹脂）、例えば、自己架橋性ポリエステル系樹脂、自己架橋性ポリアミド系樹脂、自己架橋性アクリル系樹脂、自己架橋性オレフィン系樹脂等が好ましく、これらのうち自己架橋性アクリル系樹脂（例えば、アクリルシリコーン樹脂など）が特に好ましい。

【0052】前記自己架橋性樹脂は、少なくとも自己架橋性基〔例えば、エポキシ基、メチロール基、加水分解縮合性基（シリル基など）、アジリジニル基等〕を有する単量体を構成単位とする重合体で構成されている。

【0053】前記自己架橋性基を有する単量体（すなわち、架橋性官能基含有単量体）には、種々の単量体、例えば、エポキシ基含有単量体〔（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アリルグリシジルエーテル、1-アリルオキシ-3, 4-エポキシブタン、1-（3-ブテニルオキシ）-2, 3-エポキシプロパン、4-ビニル-1-シクロヘキセン-1, 2-エポキシド等〕、メチロール基含有単量体又はその誘導体〔N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどのN-C<sub>1-4</sub>アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチロール（メタ）アクリルアミド等〕、シリル基などの加水分解縮合性基含有単量体〔ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメトキシジメチルシラン、ビニルエトキシジメチルシラン、ビニルイソブトキシジメチルシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシメチルシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、3-（ビニル

フェニルアミノプロピル）トリメトキシシラン、3-（ビニルベンジルアミノプロピル）トリメトキシシラン、3-（ビニルフェニルアミノプロピル）トリエトキシシラン、3-（ビニルベンジルアミノプロピル）トリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニルジアセトキシメチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルビス（ジメチルアミノ）メチルシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルフェニルクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、3-アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、アリルジアセトキシメチルシラン、アリルトリアセトキシシラン、アリルビス（ジメチルアミノ）メチルシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルトリクロロシラン、メタリルフェニルジクロロシラン、2-（メタ）アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-（メタ）アクリロキシエチルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン等〕、アジリジニル基含有単量体〔（メタ）アクリル酸2-（1-アジリジニル）エチル、（メタ）アクリル酸2-（1-アジリジニル）プロピル、（メタ）アクリル酸3-（1-アジリジニル）プロピル等〕等が例示できる。前記架橋性官能基含有単量体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0054】好ましい架橋性官能基含有単量体は、加水分解縮合性基、特にアルコキシシリル基（メトキシシリル基、エトキシシリル基等のC<sub>1-4</sub>アルコキシシリル基など）を有している。前記熱硬化性又は架橋性樹脂として、前記のような加水分解縮合性基を有するアクリル系樹脂などを用いるのが好ましい。

【0055】熱硬化性又は架橋性樹脂は、前記架橋性官能基含有単量体と、他の単量体（カチオン性官能基含有単量体、親水性単量体、非イオン性単量体などの単量体）とで構成してもよい。

【0056】カチオン性官能基含有単量体としては、例えば、ジC<sub>1-4</sub>アルキルアミノ-C<sub>2-3</sub>アルキル（メタ）アクリルアミド又はその塩〔ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等〕、ジC<sub>1-4</sub>アルキルアミノ-C<sub>2-3</sub>アルキル（メタ）アクリレート又はその塩〔ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリ

レート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等]、 $C_{1-4}$ アルキルアミノ- $C_{2-3}$ アルキル基置換芳香族ビニル又はその塩[4-(2-ジメチルアミノエチル)スチレン、4-(2-ジメチルアミノプロピル)スチレン等]、窒素含有複素環式単量体又はその塩[ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルピロリドン等]等が含まれる。塩としては、ハロゲン化水素酸塩（塩酸塩、臭化水素酸塩等）、硫酸塩、アルキル硫酸塩（メチル硫酸塩、エチル硫酸塩等）、アルキルスルホン酸塩、アリールスルホン酸塩、カルボン酸塩（酢酸塩など）等が例示できる。なお、第3級アミノ基にアルキル化剤（エピクロロヒドリンや塩化メチル、ベンジルクロライド等）を反応させることにより第4級アンモニウム塩基を生成させてもよい。

【0057】前記カチオン性単量体（第3級アミノ基又はその塩基を有する単量体、第4級アンモニウム塩基を有する又は第4級アンモニウム塩基を形成可能な単量体）は、前記架橋性官能基含有単量体との共重合により架橋性基を有するカチオン性重合体（架橋性重合体）として用い、定着性、耐水性等を改善してもよい。

【0058】親水性単量体には、親水性基、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、アミド基、スルホン酸基、エーテル基、ポリオキシアルキレン基などを有する共重合性モノマーなどが含まれる。

【0059】カルボキシル基含有単量体としては、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸又はその酸無水物、およびこれらの塩（アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など）、多価不飽和カルボン酸又はその酸無水物と炭素数1~20程度の直鎖又は分岐鎖アルコールとのハーフエステル（マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ2-エチルヘキシルなど）などが挙げられる。

【0060】ヒドロキシル基含有単量体としては、不飽和脂肪酸のヒドロキシアルキルエステル[例えば、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシプロピルなどの（メタ）アクリル酸ヒドロキシ $C_{2-6}$ アルキルエステル、マレイン酸2-ヒドロキシエチルメチル、マレイン酸ジ（2-ヒドロキシプロピル）等のマレイン酸モノ又はジヒドロキシ $C_{2-6}$ アルキルエステルなどのカルボン酸ヒドロキシヒドロキシ $C_{2-6}$ アルキルエステル等]、ヒドロキシル基を有する脂肪族、脂環族、又は芳香族ビニル化合物（例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシスチレンなど）が挙げられる。

【0061】アミド基含有単量体としては、 $C_{1-4}$ アルキル基、 $C_{1-4}$ アルコキシ基、又は $C_{1-4}$ アシル基等の置換基で置換されていてもよい $C_{2-6}$ カルボン酸アミド

[例えば、（メタ）アクリルアミド、 $\alpha$ -エチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミドなど]などが挙げられる。

【0062】スルホン酸基含有単量体としては、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸等のスルホン酸基を有する脂肪族、脂環族、又は芳香族ビニル化合物、又はこれらのナトリウム塩などが挙げられる。

10 【0063】エーテル基含有単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類が例示できる。

【0064】ポリオキシアルキレン基含有単量体としては、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が例示できる。

【0065】前記親水性単量体は単独で又は二種以上組合せて使用できる。

20 【0066】好ましい親水性単量体は、カルボキシル基含有単量体、特に、（メタ）アクリル酸又はその塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等）、ヒドロキシル基含有単量体[（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル等]、ポリオキシアルキレン単位を有する単量体[ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等]が挙げられる。

30 【0067】前記架橋性官能基含有単量体、カチオン性官能基含有単量体及び親水性単量体は、単独又は二種以上を組合せて使用できる。

【0068】これらの単量体は、成膜性や被膜特性を調整するために非イオン性単量体と組合せて使用してもよい。

40 【0069】非イオン性単量体には、例えば、アルキルエステル[例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル等の（メタ）アクリル酸 $C_{1-18}$ アルキルエステルなど]、シクロアルキルエステル[（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなど]、アリールエステル[（メタ）アクリル酸フェニルなど]、アラキルエステル[（メタ）アクリル酸ベンジルなど]、芳香族ビニル類[スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等]、ビニルエステル類[酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等]、アリルエス

テル類〔酢酸アリルなど〕、ハロゲン含有単量体〔塩化ビニリデン、塩化ビニル等〕、シアン化ビニル〔（メタ）アクリロニトリルなど〕、オレフィン類〔エチレン、プロピレン等〕等が挙げられる。

【0070】これらの非イオン性単量体も単独で又は二種以上組合せて使用できる。

【0071】非イオン性単量体としては、通常、（メタ）アクリル酸 $C_{1-10}$ 、アルキルエステル〔特に、アクリル酸 $C_{1-10}$ 、アルキルエステルやメタクリル酸 $C_{1-10}$ 、アルキルエステル〕、芳香族ビニル類〔特にスチレン〕、ビニルエステル類〔特に酢酸ビニル〕が使用される。

【0072】熱硬化性又は架橋性樹脂は、前記架橋性官能基含有単量体と、必要により、カチオン性官能基含有単量体、親水性単量体及び非イオン性単量体から選択された少なくとも一種の単量体（特に、カチオン性官能基含有単量体）との共重合体で構成できる。好ましくは、前記熱硬化性又は架橋性樹脂は、架橋性官能基含有単量体とカチオン性官能基含有単量体と、さらに親水性単量体及び非イオン性単量体から選択された少なくとも一種の単量体（特に、親水性単量体）との共重合体であつてもよい。

【0073】前記単量体類の好ましい組合せは以下の通りである。

【0074】架橋性単量体：シリル基含有（メタ）アクリレート、例えば、（メタ）アクリロキシ- $C_{1-10}$ 、アルキルトリ $C_{1-10}$ 、アルコキシシラン

カチオン性官能基含有単量体：ジ $C_{1-4}$ 、アルキルアミノ- $C_{1-10}$ 、アルキル（メタ）アクリレート又はその第4級アンモニウム塩

親水性単量体：不飽和カルボン酸

前記単量体類で構成された共重合体は、その重合様式については特に制限されず、例えば、ランダム共重合体などであってもよい。

【0075】全単量体中、架橋性官能基含有単量体の含有量は、0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは1～5重量%程度、カチオン性官能基含有単量体の含有量は、1～50重量%、好ましくは5～45重量%、親水性単量体の含有量は、0～30重量%（例えば、0.1～30重量%）、好ましくは0.1～20重量%、さらに好ましくは0.5～15重量%程度であり、残余は非イオン性単量体で構成される。

【0076】好ましい態様において、前記単量体類の割合は、架橋性官能基含有単量体100重量部に対して、カチオン性官能基含有単量体が300～1000重量部、好ましくは500～800重量部程度であり、親水性単量体が100～500重量部、好ましくは200～300重量部程度である。

【0077】熱硬化性又は架橋性樹脂の形態は、有機溶媒溶液、水溶液などの溶液であってもよいが、通常、エ

マルジョン（特に水性エマルジョン）の形態である。架橋性重合体を含むエマルジョンは、慣用の方法、例えば、ノニオン系界面活性剤及び／又はカチオン系界面活性剤を含む乳化重合系で前記単量体を乳化重合する方法、前記単量体を重合した後、第3級アミン塩又は第4級アンモニウム塩を形成して水性エマルジョンとする方法等により得ることができる。

【0078】なお、熱硬化性又は架橋性樹脂と前記ウレタン系樹脂と前記親水性高分子とは、予め混合などにより組み合わせて使用してもよい。また、熱硬化性又は架橋性樹脂とウレタン系樹脂は、ウレタン系樹脂エマルジョンの存在下、アクリル系単量体（特にカチオン性単量体）を含む単量体を乳化重合する方法などにより複合化して用いてもよい。熱硬化性又は架橋性樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0079】さらに、前記親水性高分子と前記ウレタン系樹脂とを組み合わせて用いるのが特に好ましい。両者の割合（重量比）は、親水性高分子／ウレタン系樹脂＝90／10～10／90、好ましくは70／30～30／70、さらに好ましくは60／40～40／60程度である。

【0080】（染料定着剤）さらに、転写層は、着色剤（染料）の定着性を向上させるため、染料定着剤として、カチオン性化合物（低分子染料固着剤）又は高分子染料固着剤を含有していてもよい。特に、前記成膜性樹脂成分において、カチオン性単量体を樹脂に導入しなかった場合には、染料定着剤を用いることが好ましい。これらの染料定着剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの染料定着剤のうち、カチオン性化合物、特に4級アンモニウム塩が好ましい。

【0081】（1）カチオン性化合物

カチオン性化合物としては、脂肪族アミン塩、4級アンモニウム塩（例えば、脂肪族4級アンモニウム塩、芳香族4級アンモニウム塩、複素環4級アンモニウム塩等）等が挙げられる。これらのカチオン性化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、好ましいカチオン性化合物には、脂肪族4級アンモニウム塩（例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムブロマイド等のテトラ $C_{1-6}$ 、アルキルアンモニウムハライド、トリメチルラウリルアンモニウムクロライド、トリメチルラウリルアンモニウムブロマイド等のトリ $C_{1-6}$ 、アルキル $C_{8-10}$ 、アルキルアンモニウムハライド、ジメチルジラウリルアンモニウムクロライド、ジメチルジラウリルアンモニウムブロマイド等のジ $C_{1-6}$ 、アルキルジ $C_{8-10}$ 、アルキルアンモニウムハライド）、特にテトラ $C_{1-4}$ 、アルキルアンモニウムハライド（例えば、テトラ $C_{1-4}$ 、アルキルアンモニウムハライド）、トリ $C_{1-4}$ 、アルキル $C_{10-16}$ 、アルキルアンモニウムハライド（例えば、ト

リ $C_{1-2}$ アルキル $C_{10-14}$ アルキルアンモニウムハライド)、ジ $C_{1-4}$ アルキルジ $C_{10-16}$ アルキルアンモニウムハライド(例えば、ジ $C_{1-2}$ アルキルジ $C_{10-14}$ アルキルアンモニウムハライド)が含まれる。脂肪族アミン塩は、例えば、アクテックスFC-7(MORIN CHEMICAL社製)など、4級アンモニウム塩は、例えば、カチオーゲンL(第一工業製薬(株)製)などとして市販されている。

#### 【0082】(2) 高分子染料固着剤

高分子染料固着剤は、通常、分子中にカチオン基(特に、グアニジル基や第4級アンモニウム塩型の強いカチオン基)を有している。

【0083】高分子染料固着剤としては、例えば、ジシアン系化合物(ジシアンジアミド-ホルムアルデヒド重縮合物など)、ポリアミン系化合物[ジエチレントリアミンなどの脂肪族ポリアミン、フェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン、ジシアンジアミドと(ポリ) $C_{1-4}$ アルキレンポリアミンとの縮合体(ジシアンジアミド-ジエチレントリアミン重縮合体など)等]、ポリカチオン系化合物等が例示できる。ポリカチオン系化合物としては、例えば、エピクロルヒドリン-ジ $C_{1-4}$ アルキルアミン付加重合体(エピクロルヒドリン-ジメチルアミン付加重合物など)、アリルアミン又はその塩の重合体(アリルアミン又はその塩の重合体、ポリアリルアミン又はその塩酸塩の重合体等)、ジアリル $C_{1-4}$ アルキルアミン又はその塩の重合体(ジアリルメチルアミン又はその塩の重合体など)、ジアリルジ $C_{1-4}$ アルキルアンモニウム塩の重合体(ジアリルジメチルアンモニウムクロライドの重合体など)、ジアリルアミン又はその塩と二酸化イオウとの共重合体(ジアリルアミン塩-二酸化イオウ共重合物など)、ジアリルジ $C_{1-4}$ アルキルアンモニウム塩-二酸化イオウ共重合体(ジアリルジメチルアンモニウム塩-二酸化イオウ共重合物など)、ジアリルジ $C_{1-4}$ アルキルアンモニウム塩とジアリルアミン又はその塩もしくは誘導体との共重合体(ジアリルジメチルアンモニウム塩-ジアリルアミン塩酸塩誘導体の共重合物など)、ジアリルジ $C_{1-4}$ アルキルアンモニウム塩重合体(ジアリルジメチルアンモニウム塩重合物など)、ジアリルアミノエチル(メタ)アクリレート4級塩重合物[ジ $C_{1-4}$ アルキルアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート4級塩の重合体など]、ジアリルジ $C_{1-4}$ アルキルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体(ジアリルジメチルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体など)、アミン-カルボン酸共重合体等が例示できる。これらの高分子染料固着剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0084】染料定着剤の割合は、固形分換算で、成膜性樹脂成分100重量部に対して1~200重量部(例えば、1~50重量部)、好ましくは5~150重量部(例えば、5~40重量部)、さらに好ましくは10~

100重量部(例えば、10~30重量部)程度であり、通常10~60重量部程度である。

【0085】(添加剤)転写層は、必要により種々の添加剤、例えば、他の染料定着剤、安定化剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定化剤等)、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、アンチブロッキング剤、充填剤、着色剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤等を含含有していてもよい。ホットメルト接着性微粒子は、上記添加剤の他に、粘着付与剤(ロジン又はその誘導体、炭化水素系樹脂等)、ワックス類等を含含有していてもよい。

【0086】転写層の塗布量は、1~100g/m<sup>2</sup>、好ましくは10~60g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは10~50g/m<sup>2</sup>(例えば、20~40g/m<sup>2</sup>)程度である。転写層の厚みは、5~90μm、好ましくは10~70μm程度であり、通常、5~60μm(特に10~50μm)程度である。なお、転写層の厚みは、ナイロン微粒子を含む塗布剤を用いて形成した塗膜の最小厚みを意味する。

【0087】また、転写層の上には、必要により、多孔質層、ブロッキング防止層、滑性層、帯電防止層などを形成してもよい。

【0088】[保護層]本発明の転写シートにおいて、保護層は、基材と転写層との間に設けてもよく、被転写体に転写した後、転写層を保護する役割を持つ。特に、保護層を設けることにより、耐洗濯性が大きく向上する。

【0089】保護層には、基材から剥離可能で、かつ転写層を保護するとともに、転写画像の品質を大きく妨げない限り、種々の熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂、特に成膜性を有するポリマー(なかでも非粘着性であり、かつ可撓性、柔軟性を有するポリマー)が使用できる。熱可塑性樹脂としては、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂等の各種樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、ユリア系樹脂、シリコン系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂うち、基材との濡れ性が高く、しかも転写層を有効に保護できるウレタン系樹脂(例えば、前記熱可塑性ウレタン系樹脂)及び/又はカチオン性樹脂、特にカチオン型熱可塑性ウレタン系樹脂が好ましい。

【0090】ウレタン系樹脂としては、前記例示の樹脂が使用でき、熱可塑性ウレタン系樹脂としては、例えば、少なくともポリエステルジオールをジオール成分として用いたポリエステル型ウレタン系樹脂、特に脂肪族ポリエステルジオールを50重量%以上(例えば、75重量%以上)含むジオール成分を用いて得られたポリエステル型ウレタン系樹脂が好ましい。また、必要により

ジアミン成分を鎖伸長剤として使用して、ウレタン系樹脂を熱可塑性エラストマーとしてもよい。熱可塑性ウレタン系エラストマーとしては、例えば、脂肪族ポリエーテルやポリエステルをソフトセグメントとし、短鎖グリコールのポリウレタン単位をハードセグメントとするエラストマーなどが例示できる。カチオン型熱可塑性ウレタン系樹脂としては、前記例示の3級アミノ基又は4級アンモニウム塩が導入されたウレタン系重合体が例示できる。

【0091】保護層の塗布量は、0.1～20 g/m<sup>2</sup>、好ましくは1～10 g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは1～7 g/m<sup>2</sup>程度である。保護層の厚みは、0.1～10 μm、好ましくは1～5 μm程度である。

【0092】〔製造方法〕本発明の転写シートは、基材の少なくとも一方の面に前記転写層を形成することにより製造できる。前記転写層は、基材の離型性面に、ホットメルト接着性粒子、成膜性樹脂成分及び必要により他の成分（染料定着剤など）で構成された塗布剤を塗布することにより形成できる。成膜性樹脂成分は、通常、水性溶液又はエマルジョンの形態で使用できる。そのため、成膜性樹脂成分を含む水性溶液又はエマルジョンと、ホットメルト接着性粒子と、必要により他の成分とを混合することにより、転写層用塗布剤を調製できる。水性溶液又は水性エマルジョンの溶媒は、水単独であってもよく、必要によりアルコール類などの親水性有機溶媒を含んでいてもよい。

【0093】保護層を形成する場合は、基材の離型性面に、ウレタン系樹脂などで構成された保護層用塗布剤を塗布し、必要により乾燥させて、保護層を形成した後、前記転写層用塗布剤をさらに重ねて塗布すればよい。

【0094】塗布剤は、慣用の方法、例えば、ロールコーター、エヤナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーターなどにより基材の少なくとも一方の面に塗布できる。塗膜を、50～150℃（好ましくは80～120℃）程度の温度で乾燥させることにより形成ができる。

【0095】このようにして形成された転写層は、インク（特に水性インク）の小滴を飛翔させて記録するインクジェット方式により画像を形成するのに適している。記録画像は、転写層を被転写体と接触させた状態で、適当な温度（例えば、140～250℃、好ましくは140～200℃程度）および圧力（500～50,000 Pa程度）で適当な時間（例えば、5秒～1分程度）加熱圧着することにより、基材から転写層又は保護層を剥離させることにより、被転写体に円滑に転写又は転移できる。転写画像を含む転写体は必要により加熱して架橋させてもよい。

【0096】被転写体としては、繊維、紙、木材、プラスチック、セラミックス、金属等の種々の材料で形成さ

れた二次元又は三次元構造物が利用できる。通常、布（例えば、Tシャツなど）、プラスチックフィルム・シート又は紙等が被転写体として利用される。

【0097】

【発明の効果】本発明のインクジェットプリンター用転写シートは、ギザ転写が起こらない程度にまで、高度にインク吸収性が改善され、かつ耐水性及び耐洗濯性に優れる。また、衣類などの被転写体へ熱転写した場合でも、長期間に亘り鮮明な画像を維持できる。さらに、風合いに優れる転写画像を形成できる。

【0098】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、文中、特に断わりのない限り、「部」は重量基準である。また、実施例及び比較例で得られた転写シートの各種特性の評価法は次の通りである。

【0099】インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）製、PM-770C）を使用し、実施例および比較例で得られた転写シートに、シアン、イエロー、マゼンタ、ブラックインクを用い、所定の絵柄を印字し、記録画像を形成した。

【0100】（ギザ転写）印字後、転写シートにギザ転写があるかどうかを目視で観察し、下記の基準で評価した。

【0101】

- ギザ転写がない
- △ 若干ギザ転写がある
- × ギザ転写がある。

【0102】（耐洗濯性）Tシャツに転写シートの記録画像を当て、家庭用アイロンを用い、最高温度設定（例えば、「高」）、圧力40 g/cm<sup>2</sup>で4分間転写し、記録画像をTシャツに熱転写した。Tシャツは市販のTシャツ（綿100%、Lサイズ）をそのまま使用した。洗濯は市販の全自動洗濯機を用い、温度40℃の温水に市販の洗剤を1 g/リットルの濃度で添加し、洗い15分間、濯ぎ11分間、脱水5分間で洗濯を行った。そして、洗濯後のTシャツを取り出し、水をよく切り乾燥した後、転写画像部を観察し、以下の基準で耐洗濯性を評価した。

【0103】

- 転写画像部が殆ど変化しない
- △ 転写画像部に退色が認められる
- × 転写画像部が残っていない。

【0104】合成例1〔アクリルシリコーン樹脂の調製〕

攪拌機、環流冷却器、滴下ロート、窒素導入管、及び温度計を備えた2000 mlの反応器に、219部のイソブロピルアルコールと1.23部のアゾビスイソブチロニトリルとを仕込み、攪拌して溶解し、80℃に加熱し

た。

【0105】共重合成分として、49部のヒドロキシエチルメタクリレート、94部のジエチルアミノエチルメタクリレート、5部のトリメトキシシランプロピルメタクリレート（日本ユニカー（株）製、A-174）、25部のアクリル酸、37部のメチルメタクリレート及び37部のn-ブチルメタクリレートを混合し、この混合物を前記反応器中に約4時間かけて滴下した。滴下後、追加触媒として0.25部のアゾビスイソブチロニトリルと25部のイソプロパノールとの混合液を滴下し、さ

らに2時間反応を継続して重合を完了させた。  
【0106】重合終了後、攪拌を継続しながら16部の酢酸を反応器中に添加し、引き続いて、705部の水を約2時間かけて滴下した後、ロータリーエバポレーターでイソプロパノールを留去し、アクリルシリコン樹脂を得た。

#### 【0107】実施例1

固形分換算で、ナイロンパウダー（ダイセルヒュルス（株）製、ベスタメルト430-P1、吸油量45ml/100g）50部、多孔質ナイロンパウダー（アトケム社製、オルガソール3501EX D NAT-1、吸油量212ml/100g）20部、ウレタン系樹脂エマルジョン（第一工業製薬（株）製、F-8559D）5部、合成例1で得られたアクリルシリコン樹脂20部、脂肪族アミン塩（MORIN CHEMICAL社製、アクテックスFC-7）5部を混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液を、クレイコートをし、シリコンコートした紙（厚み90μm）に塗布量30g/m<sup>2</sup>で塗布し、乾燥することにより転写シートを得た。

#### 【0108】実施例2

固形分換算で、ナイロンパウダー（ダイセルヒュルス（株）製、ベスタメルト430-P1、吸油量45ml/100g）40部、多孔質ナイロンパウダー（アトケム社製、オルガソール3501EX D NAT-1、吸油量212ml/100g）20部、ウレタン系樹脂エマルジョン（第一工業製薬（株）製、F-8559D）35部、4級アンモニウム塩（第一工業製薬（株）製、カチオーゲンL）5部を混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液を、クレイコートをし、シリコンコートした紙（厚み90μm）に塗布量30g/m<sup>2</sup>で塗布し、乾燥することにより転写シートを得た。

#### 【0109】実施例3

固形分換算で、ナイロンパウダー（ダイセルヒュルス（株）製、ベスタメルト430-P1、吸油量45ml/100g）50部、多孔質ナイロンパウダー（アトケム社製、オルガソール3501EX D NAT-1、吸油量212ml/100g）20部、合成例1で得られたアクリルシリコン樹脂25部、4級アンモニウム塩（第一工業製薬（株）製、カチオーゲンL）5部を混

合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液を、クレイコートをし、シリコンコートした紙（厚み90μm）に塗布量30g/m<sup>2</sup>で塗布し、乾燥することにより転写シートを得た。

#### 【0110】比較例1

固形分換算で、ナイロンパウダー（ダイセルヒュルス（株）製、ベスタメルト430-P1、吸油量45ml/100g）70部、ウレタン系樹脂エマルジョン（第一工業製薬（株）製、F-8559D）5部、合成例1で得られたアクリルシリコン樹脂20部、脂肪族アミン塩（MORIN CHEMICAL社製、アクテックスFC-7）5部を混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液を、クレイコートをし、シリコンコートした紙（厚み90μm）に塗布量30g/m<sup>2</sup>で塗布し、乾燥することにより転写シートを得た。

#### 【0111】比較例2

固形分換算で、ナイロンパウダー（ダイセルヒュルス（株）製、ベスタメルト430-P1、吸油量45ml/100g）60部、合成例1で得られたアクリルシリコン樹脂35部、4級アンモニウム塩（第一工業製薬（株）製、カチオーゲンL）5部を混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液を、クレイコートをし、シリコンコートした紙（厚み90μm）に塗布量30g/m<sup>2</sup>で塗布し、乾燥することにより転写シートを得た。

【0112】実施例1～3及び比較例1～2で得られた転写シートの評価結果を表1に示す。

#### 【0113】

#### 【表1】

表1

	ギザ転写	洗濯耐久性
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
比較例1	×	○
比較例2	×	○

【0114】表1から明らかなように、実施例1～3の転写シートでは、ギザ転写が発生しない。

#### 【0115】実施例4～8及び比較例3～5

4級アンモニウム塩を含有するカチオン性ウレタン系樹脂エマルジョン（第一工業製薬（株）製、F-8559D）を、クレイコートしシリコンコートした紙（厚み90μm）の上に塗布し、保護層（厚み10μm）を有するシートを得た。さらに、ナイロンパウダー（ダイセルヒュルス（株）製、ベスタメルト430-P1、吸油量45ml/100g）、多孔質ナイロンパウダー（アトフィナジャパン（株）（旧アトケム社）製、オルガソール3501EX D NAT-1、吸油量212ml/100g）、ポリエチレングリコール（三洋化成工業（株）製、PEG4000S）、ウレタン系樹脂（新中村化学（株）製、SPレジンME-307）、染料定着

剤（センカ（株）製、バビオゲンP109、4級アンモニウム塩含有物）を表2に示す割合（固形分換算）で混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液を、前記シートの保護層の上に塗布し、乾燥することにより表2に示す厚みの保護層及び転写層を有する転写シートを得た。得られた転写シートの評価結果を表2に示す。

＊【0116】実施例9  
保護層を設けない以外は実施例4と同様にして転写シートを得た。得られた転写シートの評価結果を表2に示す。  
【0117】  
【表2】

表2

		実施例						比較例		
		4	5	6	7	8	9	3	4	5
転写層 処方 (重量部)	ナイロン <sup>®</sup> タ <sup>®</sup> -	68	80	76	42	77	68	85	88	—
	多孔質ナイロン <sup>®</sup> タ <sup>®</sup> -	17	17	9	43	8	17	—	—	—
	ポリエチレン <sup>®</sup> リ <sup>®</sup> -	5	1	5	5	5	5	5	6	34
	ウレタン系樹脂	5	1	5	5	5	5	5	6	33
	染料定着剤	5	1	5	5	5	5	5	—	33
転写層厚み(μm)		40	40	40	40	40	40	40	40	40
保護層厚み(μm)		10	10	10	10	10	—	10	10	10
性能	ギザ転写	○	○	○	○	○	○	×	×	×
	洗濯耐久性	○	○	○	○	○	△	○	△	×

【0118】表2の結果から明らかなように、実施例4～9の転写シートは、ギザ転写が発生しないと共に、耐洗濯性にも優れる。これに対して、比較例3～5の転写

シートは、ギザ転写と耐洗濯性とを同時に満たすことはできない。